

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE VZORKŮ PRO STUDIUM VLIVU POVRCHOVÝCH PLASMONOVÝCH POLARITONŮ NA RŮST OSTRŮVKŮ NA POVRŠÍCH

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SAMPLES FOR A STUDY ON THE EFFECT
OF SURFACE PLASMON POLARITONS ON ISLAND GROWTH ON SURFACES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ADAM ZÁVODNÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JAN ČECHAL, Ph.D.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Adam Závodný

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Příprava a charakterizace vzorků pro studium vlivu povrchových plasmonových polaritonů na růst ostrůvků na površích

v anglickém jazyce:

Preparation and characterization of samples for a study on the effect of surface plasmon polaritons on island growth on surfaces

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V rámci práce budou studovány kombinace materiálů z hlediska jejich vhodnosti pro studium vlivu vybuzečných plasmonů na nukleaci a růst ostrůvků v UHV podmínkách.

Cíle bakalářské práce:

1. Stručně popište růst tenkých vrstev na substrátech a buzení plasmonových polaritonů na površích.
2. Studujte vhodnost zvolené kombinace materiálů pro experiment studující vliv plasmonových polaritonů na nukleaci a růst ostrůvků Co.

Seznam odborné literatury:

- [1] H. Lüth: Surfaces and Interfaces of Solid Materials, Third ed., Springer–Verlag, Berlin 1997.
- [2] C. Dupas, P. Houdy, M. Lahmani: Nanoscience, Springer–Verlag, Heidelberg 2007.
- [3] S. A. Maier: Plasmonics: Fundamentals and Applications, Springer–Verlag, 2007.
- [4] Články v odborných a vědeckých časopisech.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jan Čechal, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 9.12.2013

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a studiem růstu tenkých vrstev kobaltu a termální stabilitou multivrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Jako substrát pro růst tenkých vrstev byl použit krystalický křemík povrchově upraven dvěma způsoby: $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ a $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$. Růst vrstev byl prováděn pomocí efuzní cely. Růst kobaltových vrstev je zkoumán v závislosti na depoziční teplotě substrátu, typu substrátu a množství deponovaného materiálu. Připravené vrstvy jsou studovány použitím rentgenové fotoelektronové spektroskopie, rastrovací elektronové mikroskopie a mikroskopie atomárních sil.

Summary

This bachelor's thesis deals with preparation and analysis of cobalt thin films and determination of the thermal stability of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ multilayer. The films are formed on the crystalline silicon with oxide surface layer, i.e. $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$. Thin films are prepared using an effusion cell and their growth is studied as a function of substrate temperature, type and layer thickness. Prepared samples are studied by the X-ray Photoelectron Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy.

Klíčová slova

kobalt, křemík, oxid křemičitý, oxid hlinitý, růst tenkých vrstev, MBE, XPS, SEM, AFM.

Keywords

cobalt, silicon, silicon dioxide, aluminium oxide, thin film growth, MBE, XPS, SEM, AFM.

ZÁVODNÝ, A.: *Příprava a charakterizace vzorků pro studium vlivu povrchových plasmových polaritonů na růst ostrůvků na površích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 41 s. Vedoucí Ing. Jan Čechal, Ph.D.

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Příprava a charakterizace vzorků pro studium vlivu povrchových plasmonových polaritonů na růst ostrůvků na površích“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení §11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení §152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne

.....
(podpis autora)

Adam Závodný

Děkuji Ing. Janu Čechalovi, Ph.D. za trpělivé vedení bakalářské práce. Dále děkuji Ing. Josefu Polčákovi, Ph.D. za pomoc s měřením AFM a některými experimenty. V neposlední řadě děkuji rodině za podporu při studiu.

Adam Závodný

Obsah

1 Úvod	2
2 Růst tenkých vrstev	3
2.1 Morfologie a struktura povrchů	3
2.2 Supermřížky	4
2.3 Růst tenkých vrstev	4
2.4 Význam ultra vysokého vakua (UHV) pro depozici	7
3 Metody depozice tenkých vrstev	8
3.1 Molekulární svazková epitaxe	8
3.1.1 Efuzní cela	8
3.2 Iontové naprašování	9
3.2.1 Zařízení	9
3.3 Depozice metodou ALD	10
3.3.1 Depozice oxidu hlinitého	10
4 Mikroskopie atomárních sil	11
4.1 Princip AFM	11
4.2 Zobrazovací módy	12
5 Rastrovací elektronová mikroskopie	14
5.1 Princip rastrovacího elektronového mikroskopu	14
5.2 Interakce	14
6 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	15
6.1 Experimentální zařízení	15
6.2 Analýza výstupního spektra	17
7 Stabilita zvolené multivrstvy	18
7.1 Příprava multivrstvy	18
7.2 Studium pomocí metody XPS	19
7.3 Morfologie	23
8 Růst kobaltových vrstev na nativním SiO₂	24
8.1 Příprava kobaltových vrstev	24
8.2 Studium kobaltových vrstev	24
9 Růst kobaltových vrstev na Al₂O₃	33
9.1 Příprava kobaltových vrstev	33
9.2 Studium kobaltových vrstev	33
10 Optické řízení růstu ostrůvků kovů	38
11 Závěr	39
12 Literatura	40

1. Úvod

Fyzika povrchů a tenkých vrstev může být považována za základní vědní disciplínu pro mnoho inženýrských odvětví a moderních technologií. Například lepší pochopení korozních procesů a s tím související vývoj metod na ochranu povrchů můžeme očekávat jen na základě studia povrchů. Dále moderní polovodičové technologie by byly nemyslitelné bez výzkumu polovodičových povrchů a rozhraní. Se vzrůstajícím trendem miniaturizace se povrchy a rozhraní stávají velmi důležitým faktorem ve funkčních zařízeních ([1], str. 4).

Výzkum v oblasti fyziky povrchů, rozhraní a tenkých vrstev by nebyl možný bez použití výsledků výzkumu z jiných oborů. Z experimentálního hlediska se příprava dobře definovaných čistých povrchů stala možnou až s rozvojem velmi vysokého vakua (Ultra High Vacuum – UHV), což umožnilo nejen studium čistých povrchů ale i studium adsorbce a růstu tenkých vrstev za přesně definovaných podmínek. Fyzika povrchů, rozhraní a tenkých vrstev by nikdy nedosáhla dnešní úrovně teoretického pochopení bez povrchově citlivých experimentálních metod a bez možnosti počítačových výpočtů, které jsou v mnohých případech složitější a náročnější než u fyziky pevných látek.

Ve své práci jsem se zaměřil na porozumění základních procesů, které mají vliv na růst tenkých vrstev (vznik ostrůvků, klusterů ...), což je velmi důležité k tomu, abychom dosáhly požadované struktury. Jelikož většina těchto procesů je teplotně závislá a jejich pravděpodobnost může být popsána Boltzmannovým faktorem, je teplota klíčový parametr, který určuje způsob růstu. Kromě teploty by měla být zvolena vhodná kombinace materiálů pro získání žádaných nanostruktur. Růst nanostruktur lze také ovlivnit pomocí lokální modifikace povrchu.

Cílem této práce je experimentálně zkoumat proces růstu ostrůvků kobaltu na oxidových površích a zkoumání stability zvolené multivrstvy. Provedené experimenty by měly být zároveň základem pro hlubší studium těchto procesů na složitějších strukturách, zejména pro výzkum jejich optického řízení.

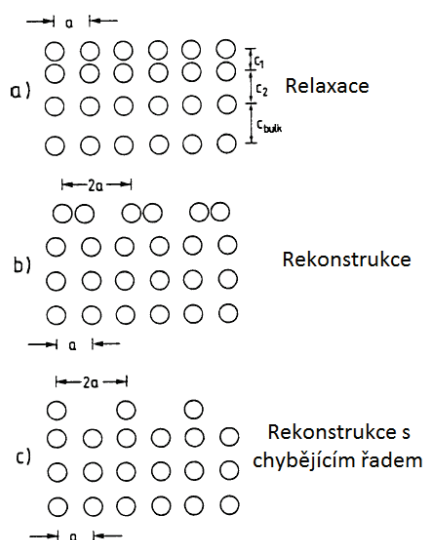
2. Růst tenkých vrstev

Reálný krystal není dokonalý, ale obsahuje poruchy mřížky (vakance, substituční atomy, dislokace, plošné a prostorové poruchy...), které tuto pravidelnost narušují. Pro fyzikální porozumění a vysvětlení různých vlastností krystalů se používá model ideálního krystalu, ve kterém se poruchy pro jednoduchost výpočtů zanedbávají. Výraznou poruchou pravidelného uspořádání atomů krystalu je jeho povrch.

2.1. Morfologie a struktura povrchů

Hned na první pohled je zjevné, že v důsledku absence sousedních atomů mřížky, jsou na povrchu krystalu síly mezi atomy výrazně změněné. Povrchové atomy se přeuspořádají tak, aby jejich polohy odpovídaly energeticky nejvýhodnějšímu uspořádání. Povrchová atomová struktura obvykle neodpovídá objemové struktuře krystalu. Přeuspořádání se liší podle typu vazby. Například je různé pro kovy a polovodiče. V kovech je silně delokalizovaný elektronový plyn a chemická vazba tím pádem nemá přesně definovaný směr, zato v polovodičích je vazba směrová. Proto u polovodičů bude mít přerušování vazeb na povrchu mnohem výraznější vliv na polohu atomů.

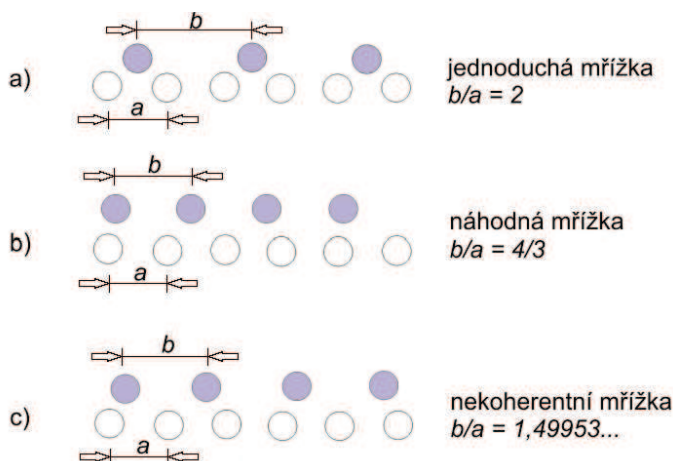
Obrázek 2.1 schematicky ilustruje základní typy přeuspořádání povrchových atomů. Pouhá komprese mezirovinné vzdálenosti svrchní (několika svrchních) roviny ve směru normály na povrch se nazývá *relaxace*. V tomto případě je mřížková konstanta v laterálním směru povrchové vrstvy stejná jako u krystalu. Výraznější změny atomové konfigurace při *rekonstrukci* (2.1b) jsou obvykle spojeny se změnou periodicity mřížky v laterálním směru. K rekonstrukci obvykle dochází na površích polovodičů ([1], str. 73).



Obrázek 2.1: Schematický pohled z boku na charakteristické přeuspořádání povrchových atomů pro jednoduchou kubickou krystalickou mřížku s mřížkovou konstantou a . Obrázek převzat z [1], str. 74.

2.2. Supermřížky

K analogickému jevu jako byl popsán v kapitole 2.1 dochází i při přípravě ultratenkých vrstev, kdy jsou na povrch nanášeny atomy odlišné od atomů substrátu. Pokud má deponovaný materiál jiný mřížkový parametr než substrát, dojde na jeho povrchu k tvorbě tzv. supermřížky, která má odlišné uspořádání než substrát. Rozlišujeme tři základní typy supermřížek vzniklých adsorbci na substrát, viz. obrázek 2.2.



Obrázek 2.2: Základní typy supermřížek deponovaných atomů. Obrázek převzat z [1], str. 80.

Jednotlivé typy uspořádání se odlišují poměrem mřížkových parametrů deponovaného materiálu a substrátu. Jednoduchá supermřížka vzniká v případě, kdy je vzájemná interakce mezi substrátem a deponovanou vrstvou významná a substrát ovlivňuje umístění adsorbovaných atomů. V případě nekoherentní mřížky je interakce mezi substrátem a deponovanou vrstvou slabá, proto krystalická mřížka deponované vrstvy není ovlivněna. Velikost interakce mezi materiály určuje uspořádání nejen první nadeponované vrstvy atomů, ale ovlivní proces růstu celé ultratenké vrstvy ([1], str. 81).

2.3. Růst tenkých vrstev

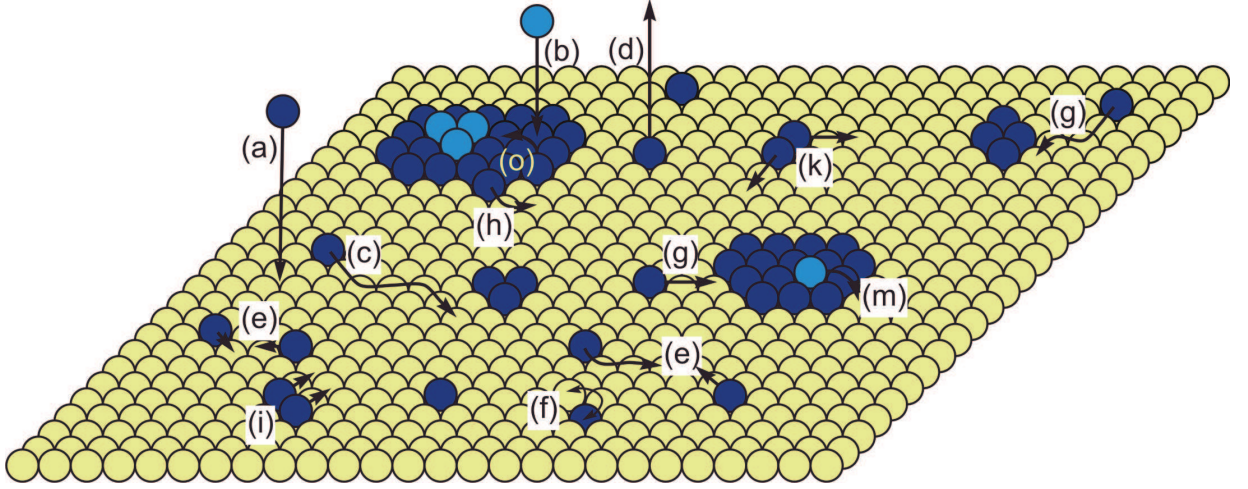
Růst ultratenkých vrstev není termodynamicky rovnovážný proces. V termodynamické rovnováze je počet dopadajících a desorbovaných atomů, atomů připojujících se a odpovídajících se z existujících ostrůvků a podobně, v rovnováze. Aby vrstva začala růst, musíme se dostat z rovnovážného stavu, přičemž platí, že čím jsme od něj dále, tím je růst rychlejší.

Individuální atomární procesy, které ovlivňují růst tenké vrstvy, jsou zobrazeny na obrázku 2.3. Uvažujme, že kondenzace deponovaného materiálu z plynné fáze na povrch substrátu, je popsána tokem dopadajících atomů na povrch F (počet částic na jednotku plochy za jednotku času) ([1], str. 88):

$$F = p(2\pi mkT_0)^{-1/2}, \quad (2.1)$$

kde p je tlak plynné fáze, m je hmotnost částic, k je Boltzmannova konstanta a T_0 je teplota zdroje.

Jakmile částice zkondenzuje z plynné fáze, může se znovu vypařit. Pravděpodobnost, že u některých částic k tomu dojde, lze vyjádřit pomocí Boltzmannovy statistiky, jako



Obrázek 2.3: Procesy probíhající během růstu tenké vrstvy: (a) depozice (adsorpce), (b) přímá depozice na ostrůvek, (c) povrchová difuze, (d) desorpce, (e) nukleace dimeru, (f) výměna deponovaného a substrátového atomu, (g) připojení atomu k ostrůvku, (h) odpojení atomu od ostrůvku, (i) difuze dimeru, (k) rozklad dimeru, (m) difuze směrem dolů, (o) difuze směrem nahoru. Obrázek převzat z [2], str. 5.

funkci aktivační energie desorpce a teploty. Základním procesem ovlivňujícím růst tenké vrstvy je difuze atomů po povrchu, který může vést k nukleaci, zvláště na místech jako jsou hrany, nečistoty a další defekty. Difuzní koeficient je definován rovnicí ([2], str. 6):

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right), \quad (2.2)$$

kde E_m je energie nutná k překročení migrační bariéry, D_0 je konstanta charakterizující prefaktor difuze, k je Boltzmannova konstanta a T je teplota substrátu.

Střetnutím dvou (nebo více) atomů dochází ke vzniku stabilního zárodku pro růst ostrůvků. Postupně další a další atomy, které dopadají na povrch a difundují po něm, se připojují k těmto zárodkům čímž ostrůvky rostou. Po čase je na povrchu tolik ostrůvků, že nedochází k nukleaci dalších zárodků. V tomhle režimu je střední volná dráha difundujících atomů (difuzní délka l) srovnatelná se střední vzdáleností mezi ostrůvky, pro kterou platí ([2], str. 7):

$$l \approx \left(\frac{D}{F}\right)^{\frac{1}{6}} \quad (2.3)$$

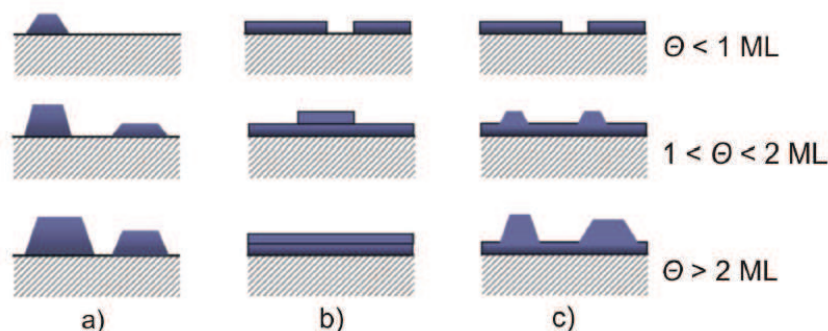
a hustota ostrůvků na povrchu n_x je ([2], str. 7):

$$n_x \sim \left(\frac{D}{F}\right)^{-\frac{1}{3}}, \quad (2.4)$$

kde F a D jsou definované rovnicemi 2.1 a 2.2.

Další dopadající atomy se již pouze podílejí na růstu ostrůvků, které se mohou spojit a vytvořit monovrstvu, nebo mohou růst do výšky. Podle toho rozlišujeme tři základní růstové módy, které jsou zobrazeny na obrázku 2.4.

2.3. RŮST TENKÝCH VRSTEV



Obrázek 2.4: Růstové módy: a) ostrůvkový – VW, b) po vrstvách – FM, c) vrstva s ostrůvky – SK, zde Θ znamená pokrytí vzorku v monovrstvách (ML). Obrázek převzat z [1], str. 90.

Ostrůvkový růst (Volmerův-Weberův, VW)

K ostrůvkovému růstu dochází, pokud je interakce mezi nanášenými sousedními atomy silnější než interakce mezi těmito atomy a substrátem. V tomhle případě deponovaný materiál nepokryje úplně povrch substrátu, ale narostou vysoké ostrůvky (samozřejmě jejich výška je určena množstvím deponovaného materiálu).

Vrstva-po-vrstvě (Frankův-van der Merveův, FM)

Tento růstový mód je přesným protikladem toho předcházejícího, protože je interakce mezi substrátem a vrstvou deponovaných atomů silnější než mezi sousedními atomy. Každá nová vrstva začíná růst jen když je ta předešlá kompletní.

Vrstva a ostrůvky (Stranskeho-Krastanovův, SK)

Jde o smíšený mód, který je přechodem mezi výše uvedenými módy. Po formaci jedné nebo i víc monovrstev se objevuje ostrůvkový růst. Kromě míry interakce mezi atomy a substrátem může být tento typ růstu podmíněn rozdílnými mřížkovými parametry nebo směrem růstu vrstev vůči substrátu.

O tom, v jakém růstovém módu bude probíhat depozice vrstvy, rozhoduje veličina *povrchová volná energie* γ . Je definovaná jako práce (na jednotku plochy) potřebná k vytvoření povrchu pevné látky, kterou systém musí vykonat; tímto vzrůstá jeho volná energie.

Podívejme se blíže na případ depozice kovu na povrch oxidů. Depoziční mód bude určen povrchovými volnými energiemi a možnými reakcemi mezi kovem a oxidem. V případě, že nedochází k žádné chemické reakci, rovnovážný stav struktury lze určit porovnáním povrchových volných energií čistého kovu (pro rozhraní vakuum/kov) $\gamma_{v/m}$ a čistého oxidu (pro rozhraní vakuum/oxid) $\gamma_{v/ox}$ s volnou energií rozhraní kov/oxid $\gamma_{m/ox}$. Pokud platí ([2], str. 8):

$$\gamma_{m/ox} > \gamma_{v/ox} - \gamma_{v/m} \quad (2.5)$$

tak kov nesmáčí povrch a dojde k tvorbě ostrůvků. V opačném případě bude depozice probíhat v módu vrstva-po-vrstvě.

2.4. Význam ultra vysokého vakua (UHV) pro depozici

Uchování čistoty vzorku

Nízký počet částic v komoře nám umožňuje připravit vzorek s vysokou čistotou, protože je v komoře málo nežádoucích částic, jako je například uhlík (který snadno adsorbuje na povrch a způsobuje nežádoucí efekty). Díky UHV máme dostatek času pro depozici čisté tenké vrstvy, protože pro tlak v řádu 10^{-8} Pa trvá několik hodin, než dojde k nanesení jedné monovrstvy nečistot na povrch.

Epitaxní růst

Pro správnou funkci MBE musí deponovaný materiál proudit na vzorek tzv. efuzním tokem, kdy atomy nebo molekuly proudí bez vzájemných srážek. Tato podmínka by byla splněna pro pokojovou teplotu v komoře již při tlaku 10^{-2} Pa, co odpovídá vysokému vakuu (HV). Další podmínka kladená na tlak v komoře vyplývá z rychlosti epitaxního růstu. Jde o velmi pomalý proces, kdy může dojít k znečištění povrchu vzorku reziduálním plynem v komoře. Z rychlosti epitaxního růstu (přibližně 1 ML.s^{-1} [3]) plyne, že v komoře musí být tlak maximálně v řádu 10^{-8} Pa, co odpovídá UHV.

Potlačení chemických reakcí

Absence chemicky reaktivních látek, jedná se zejména o kyslík a síru, zamezí na povrchu vzorku reakcím, ke kterým běžně dochází na vzduchu. Příkladem je oxidace křemíku, kdy vzniká na povrchu nativní oxid a tím by jsme přišli o přesně definovaný povrch.

3. Metody depozice tenkých vrstev

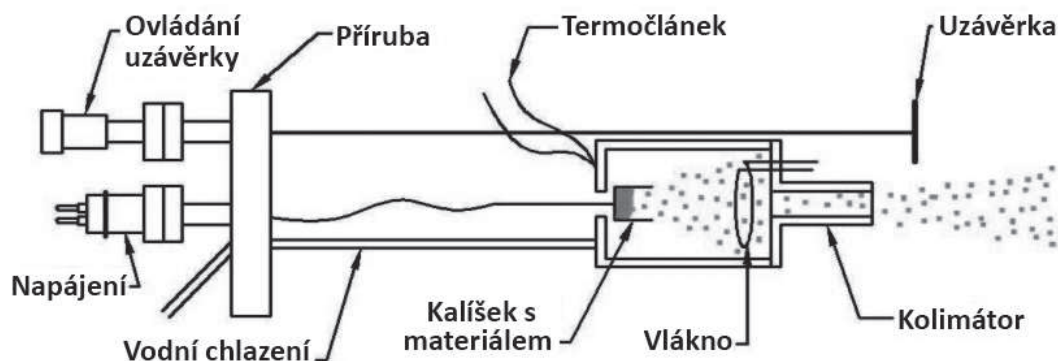
Depozicí, nebo také nanášením tenkých vrstev je myšlen děj, kdy na povrch substrátu dopadají částice, které tak vytvářejí vrstvu deponovaného materiálu. V této kapitole pojednáváme o různých metodách depozice velmi tenkých vrstev, zejména těch, které se používaly při vypracovávání téhle práce. Jednotlivé metody se vzájemně výrazně liší principem, na kterém fungují.

3.1. Molekulární svazková epitaxe

Molekulární svazková epitaxe (Molecular Beam Epitaxy – MBE) je metoda, kterou se připravují epitaxní tenké vrstvy pomocí atomárního svazku. MBE je velmi důležitá metoda depozice, protože se s ní připravují tenké vrstvy vhodné pro studium povrchů, jelikož jsou čisté, monokrystalické, jejich stechiometrie většinou může být kontrolována růstovým procesem. Jde o nejvhodnější techniku přípravy čistých a dobře definovaných povrchů ([1], str. 36).

3.1.1. Efuzní cela

Pro depozici metodou MBE se používá efuzní cela. Její schematické znázornění je na obrázku 3.1. V efuzní cele se používá termoemisní zdroj elektronů. Jeho základní částí je žhavené wolframové vlákno. Emitované elektrony jsou urychlovány vysokým potenciálovým rozdílem (v našem případě to bylo 900 V) mezi vláknem a kalíškem. Elektrony dopadající na kalíšek zahřívají deponovaný materiál, přičemž dochází k jeho sublimaci. Sublimované atomy proudí tělem cely přes kolimátor až na vzorek. Během proudění je část atomů ionizována v důsledku srážek s urychlenými elektrony. Některé ionty dopadají na kolimátor a vzniká elektrický proud, kterým můžeme měřit tok částic (flux).



Obrázek 3.1: Schematické znázornění efuzní cely. Obrázek převzat z [4], str. 8.

Sublimace deponovaného materiálu probíhá za vysokých teplot, proto je nutno efuzní celu chladit. Chlazení je realizováno měděným chladičem a koaxiálním vodním chlazením. Teplota chladiče je kontrolována pomocí termočlánu. Velmi důležitým parametrem efuzní cely je kolimace svazku. Svazek částic, který projde výstupní štěrbinou o průměru d , se dále prostorově šíří podle kosinové distribuční funkce. Výstupní apertura se pro lepší kolimaci nahrazuje trubičkou konečné délky l , která se nazývá kolimátor. Rozptyl svazku je nyní dán poměrem l/d . Stále však musíme dbát na podmínku efuze (efuzního toku):

$$d \ll \lambda_A, \quad (3.1)$$

kde d je charakteristický rozměr výstupní apertury (průměr) a λ_A je střední volná dráha částice (průměrná vzdálenost mezi srážkami).

Jinými slovy lze říci, že jde o tok částic, při kterém nedochází k vzájemným srážkám mezi atomy. Usměrnění svazku pomocí kolimátoru má velký vliv na přesné nanášení na vzorek, atomy nedopadají na stěny komory a podobně.

3.2. Iontové naprašování

Metody IBS/IBAD (Ion Beam Sputtering/Ion Beam Assisted Deposition), tedy naprašování iontovým svazkem, respektive naprašování za použití asistujícího iontového svazku, patří k základním metodám iontového naprašování. Jejich výhodou je, že rychlost depozice je vyšší než u dalších zmíněných metod.

3.2.1. Zařízení

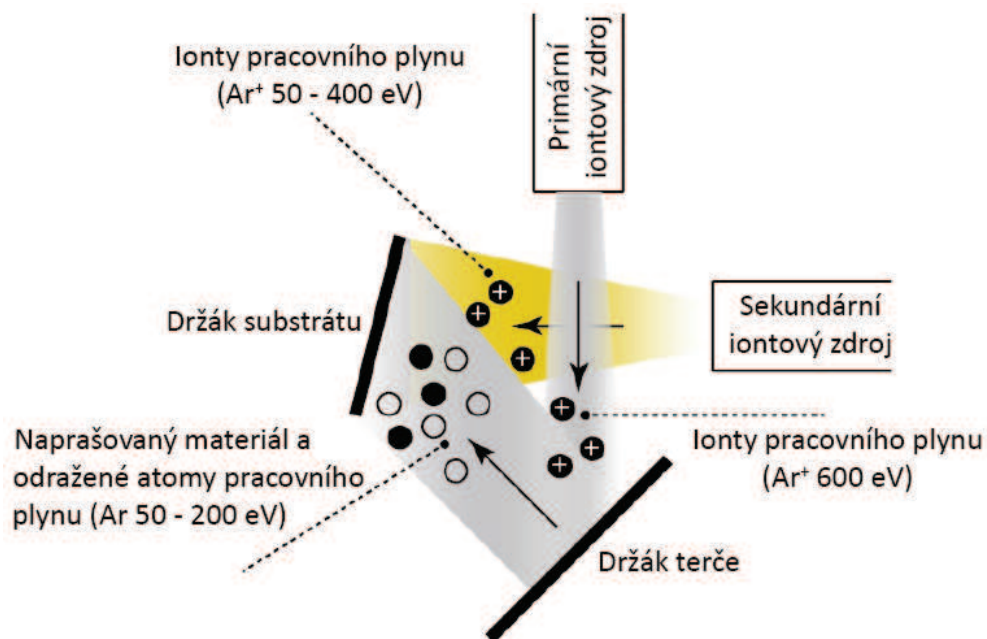
Uspořádání jednotlivých částí má pro správnou funkčnost metody zcela zásadní význam. Jako pracovní médium se v iontovém zdroji využívají vzácné plyny. Důvodem je malá reaktivnost mezi atomy vzácných plynů a ostatními materiály. Nejčastěji se v iontovém zdroji používá argon.

Ionty pracovního plynu jsou urychleny a dopadají na terč s energií v řádech stovek elektronvoltů. Ionty dopadající na terč předávají část své energie atomům terče a tím je z terče vyražejí (viz. obrázek 3.2). Tyto ionty jsou na terči také neutralizovány a jako neutrální atomy (s energií v řádech desítek elektronvoltů) jsou terčem odraženy do prostoru depoziční komory.

Úhel mezi dopadajícími ionty primárního zdroje a normálou plochy terče není kolmý, je nastaven tak, aby při vyražení atomů z terče docházelo k jejich přímému dopadu na substrát, na kterém se tak postupně deponuje tenká vrstva ([5], str. 9).

Pro metodu naprašování za použití asistujícího iontového svazku (IBAD) je k aparatuře připojen ještě druhý iontový zdroj. Ionty emitované tímto zdrojem mají energii nižší než ionty zdroje primárního a jsou emitovány přímo na substrát. Využitím sekundárního iontového svazku za současné depozice primárním iontovým svazkem lze měnit fyzikální a chemické vlastnosti deponované vrstvy (např. adheze, drsnost, index lomu) ([5], str. 9).

3.3. DEPOZICE METODOU ALD



Obrázek 3.2: Princip metody IBS/IBAD. Obrázek převzat z [5], str. 10.

3.3. Depozice metodou ALD

Pro depozici tenkých vrstev oxidů se často používá metoda Atomic Layer Deposition (ALD). Jde o chemickou depozici z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD), avšak se dosti liší od jiných typů chemické depozice z plynné fáze. Růst tenké vrstvy je přesně definován, protože celková tloušťka deponované vrstvy je určena počtem cyklů ALD. Pro depozici se používají těkavé látky, tzv. prekurzory, které se vpouští do reakční komory a nechávají se zreagovat s povrchem vzorku.

3.3.1. Depozice oxidu hlinitého

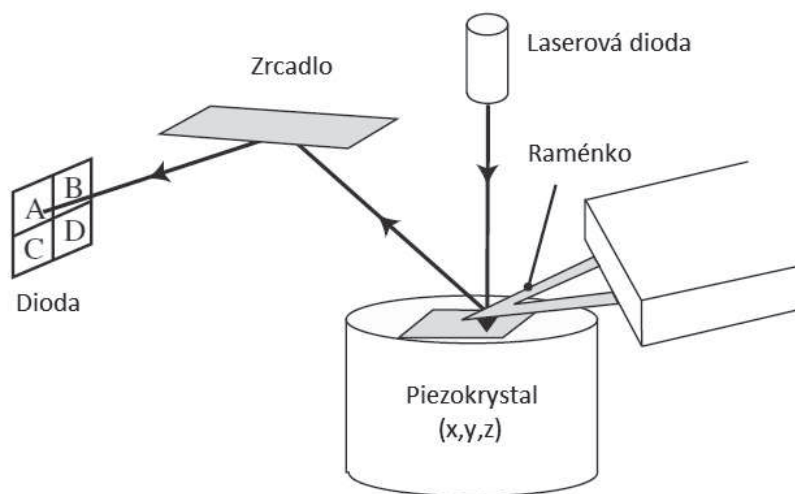
Pro depozici dvousložkového materiálu (Al_2O_3 – oxid hlinitý) metodou ALD se nejprve do reakční komory vpustí první prekurzor (trimethylaluminum – TMA) a ten vytvoří jednu monovrstvu na povrchu substrátu. Zbytkový prekurzor je odčerpán. Následně, je do komory vpuštěn druhý prekurzor (H_2O – voda), který reaguje s monovrstvou prvního prekurzoru za vzniku oxidu hlinitého. Pak je z komory opět vyčerpán zbytkový plyn. Toto je jeden cyklus depozice metodou ALD. Určením počtu takových cyklů dokážeme deponovat vrstvu o velmi přesně definované tloušťce.

4. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskop atomárních sil¹ (Atomic Force Microscope – AFM) poskytuje velmi rychlý přístup k celé skupině povrchových vlastností a to mechanických, elektrických, magnetických a dalších, s dobrým prostorovým rozlišením. Dokáže pracovat na vzduchu, ve vakuu ale i v tekutém prostředí.

4.1. Princip AFM

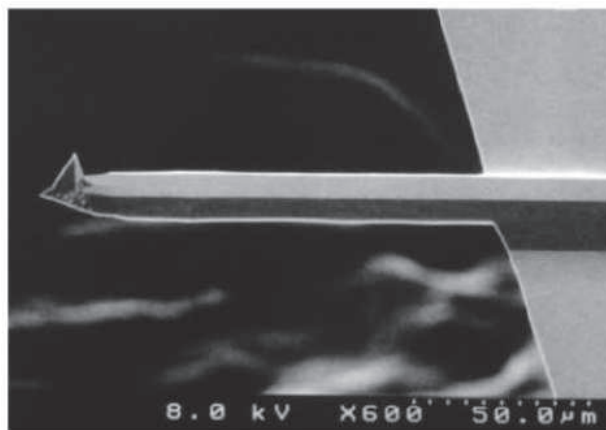
Obrázek 4.1 schematicky ukazuje, jak funguje AFM. Ilustruje základní vlastnost lokální sondové mikroskopie – senzor pohybující se blízko povrchu vzorku. Malá velikost senzoru a jeho blízkost k povrchu umožňuje dosáhnout vysokou úroveň prostorové lokalizace u měřené fyzikální veličiny. Senzor použitý u AFM je pružné raménko. Na raménku je umístěn hrot, který interaguje s povrchem vzorku. Laserový svazek dopadá na vrchní stranu raménka a odráží se do detektoru, čímž můžeme měřit deformace raménka v důsledku interakčních sil mezi hrotem a povrchem. Posunutí místa dopadu laserového paprsku na fotoelektrický detektor, který je rozdělen do čtyř regionů, indikuje výchylku a torzi raménka. Posunutí vzorku je zabezpečeno deformací piezoelektrického stojánku. Konkrétně na obrázku 4.1 se vzorek pohybuje a senzor má zafixovanou polohu, ale v praxi se používá i opačný systém, kdy právě senzor skenuje nepohyblivý povrch. Raménko s hrotem je klíčovou komponentou AFM. Zobrazeno je na obrázku 4.2. Pro různé aplikace lze použít různé typy hrotů, které se mohou lišit materiálem, z něhož jsou vyrobeny. Můžeme použít hroty, na které jsou nanесeny tenké vrstvy s různou elektrickou vodivostí, magnetickými vlastnostmi a podobně.



Obrázek 4.1: Schematický diagram mikroskopu atomárních sil. Obrázek převzat z [6], str. 92.

¹Tuto kapitolu jsem zpracoval podle [6], str. 91–95.

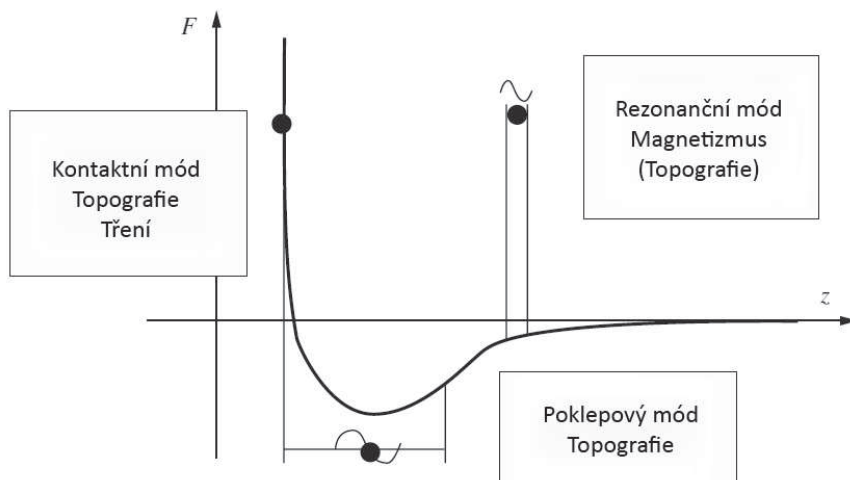
4.2. ZOBRAZOVACÍ MÓDY



Obrázek 4.2: Obrázek raménka s hrotem získán pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Obrázek převzat z [6], str. 93.

4.2. Zobrazovací módy

Nejdříve předpokládejme, že vzorek je vyroben z nedeformovatelného materiálu. Interakce hrot–vzorek je reprezentována na obrázku 4.3 Lennard-Jonesovou interakční silou, která je na velké vzdálenosti přitažlivá (typicky, na vzdálenosti víc jak pár desítek nanometrů) v důsledku van der Waalsových sil, a odpudivá na velmi krátké vzdálenosti.



Obrázek 4.3: Lennardova-Jonesova interakční síla mezi hrotem a vzorkem. Černé tečky vyznačují tři zobrazovací AFM módy spolu s veličinami, které nimi měříme. V poklepovém a rezonančním módu raménko osciluje blízko své rezonanční frekvenci, kdežto kontaktní mód je kvazi-statický. Obrázek převzat z [6], str. 94.

Kontaktní mód

Historicky jde o první podobu AFM. V tomhle módě se pracuje blízko odpudivé hranice potenciálu. Můžeme říct, že se hrot² dotýká povrchu. Jenomže v některých případech tento dotyk může způsobit deformace povrchu a tak znehodnotit kvalitu výstupního obrazu.

²Velikost odpudivé síly působící na hrot je v rozmezí 10 – 1000 nN [7].

4. MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

Jde o rychlý a velmi jednoduše použitelný mód. Velmi často se používá v kombinaci se simultánním měřením tření nebo adheze.

Třecí mód

V kontaktním módu můžeme vzorek skenovat kolmo na osu raménka. V tomto případě třecí síly způsobují torzi na konci raménka, proto dochází k posuvu dopadového místa laserového paprsku na detektoru v horizontálním směru. Sledováním daného posuvu můžeme měřit třecí síly, které jsou správné, pouze pokud je systém dobře kalibrován.

Rezonanční mód

V tomto módu se raménko rozkmitá a osciluje na své rezonanční frekvenci. Nachází se několik desítek nanometrů od povrchu a kmitá s „malou“ amplitudou. Proto lze tento mód nazvat i bezkontaktní mód. Gradient interakční síly posouvá rezonanční frekvenci raménka. Jelikož hrot osciluje relativně daleko od povrchu, dochází ke snížení rozlišení, proto tento mód není obecně vhodný pro zkoumání topografie povrchu vzorku. Můžeme ho ale použít k analýze dalekodosahových elektrických nebo magnetických sil, pokud použijeme vhodný vodivý nebo magnetický hrot.

Poklepový mód

Tento mód se liší od rezonančního v tom, že oscilační amplituda je větší a střední poloha hrotu je blíže k povrchu. Poloha hrotu v porovnání s interakčními silami mezi hrotem a vzorkem je znázorněna na obrázku 4.3. Poklepový mód je často používán k analýze topografie vzorku, i když interpretace je komplikovanější. Síly působící na povrch vzorku mohou být extrémně malé a doba kontaktu velmi krátká, že se téměř žádné třecí síly neobjevují. Tím se můžeme vyhnout poškození zkoumaného povrchu. Dále nevznikají žádné adhezní efekty, kontaktní plocha je velmi malá, co vede k velmi dobrému rozlišení.

5. Rastrovací elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je metoda umožňující studium mikrostruktury zkoumaných objektů. Struktura je studována ve vakuu pomocí elektronového svazku, který vzniká emisí elektronů z katody, jež jsou dále urychlovány k anodě. Svazek je fokusován vhodně upraveným elektrickým, magnetickým nebo elektromagnetickým polem, aby bylo dosaženo požadovaného zvětšení. Elektronový svazek vytváří obraz interakcemi s pozorovaným vzorkem.

5.1. Princip rastrovacího elektronového mikroskopu

U rastrovacího elektronového mikroskopu (Scanning electron microscope – SEM) elektrony dopadají na pozorovaný vzorek a interagují s jeho povrchovými částmi. Tyto interakce jsou pomocí vhodných detektorů zachyceny a výstupní signál z detektorů je pak interpretován v obraz, který pozorujeme. Povrch vzorku je postupně skenován po bodech elektronovým paprskem v určitém rastru s danou frekvencí. Výsledný obraz na zobrazovacím zařízení se pak skládá z interpretace signálů z jednotlivých bodů.

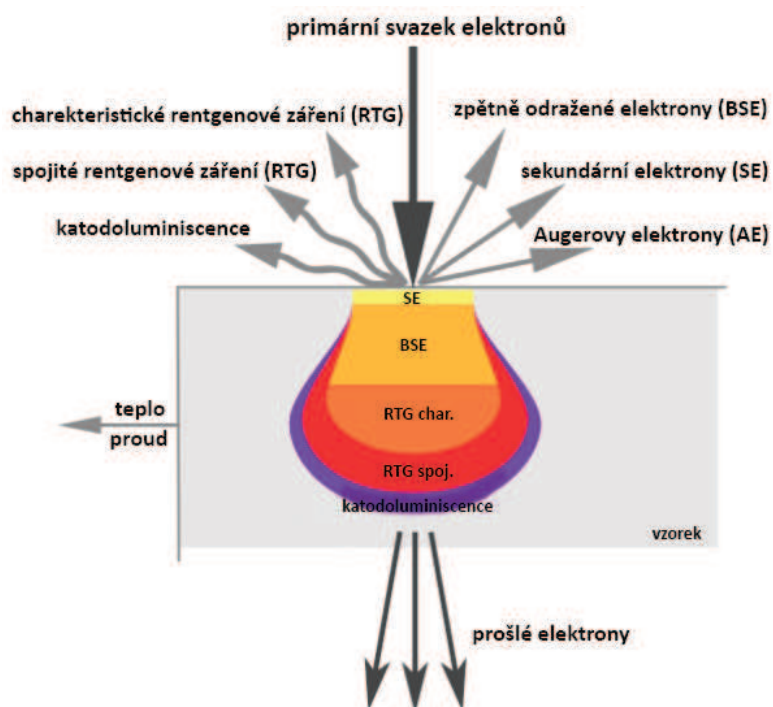
5.2. Interakce

Urychlené elektrony jsou schopny proniknout do vzorku, přičemž dochází k jejich elastickému rozptylu (vlivem elektrostatické interakce s jádrem atomu) nebo k neelastickému rozptylu na elektronech v atomu vzorku. Výsledkem interakce je některý ze signálů naznačených na obrázku 5.1, které nesou informaci o jeho mikrostruktuře. Skenovací elektronové mikroskopy používají převážně odražené signály.

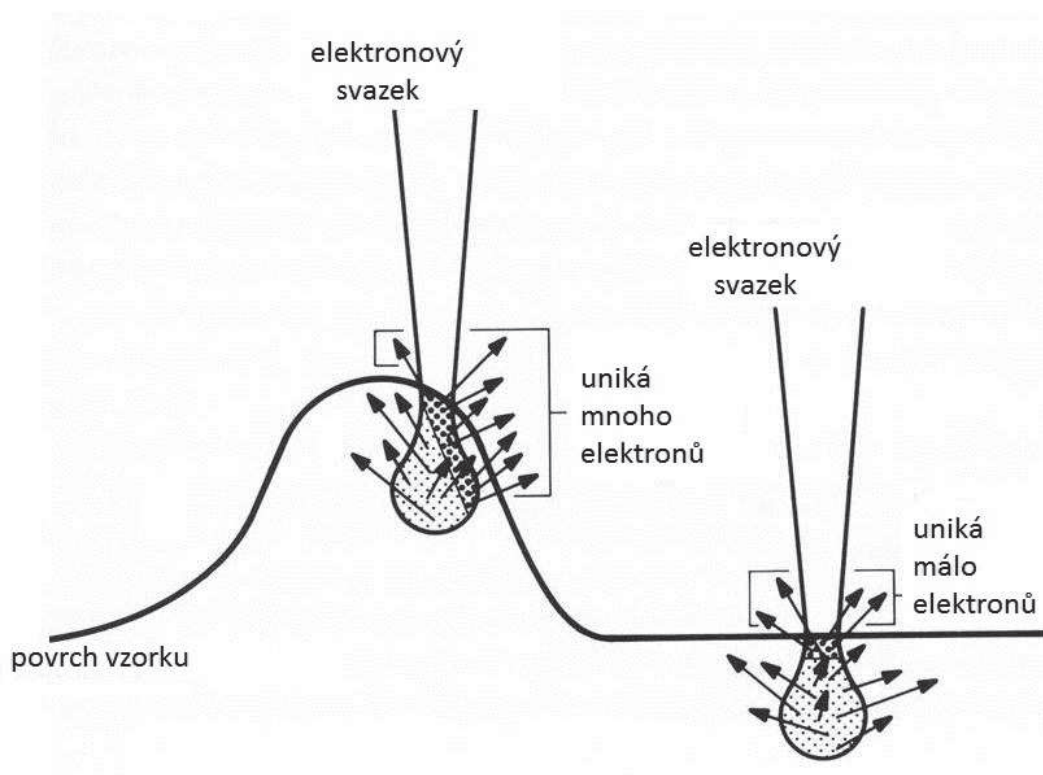
Pro svou práci jsem používal detektor sekundárních elektronů (SE) a zpětně odražených elektronů (BSE). Sekundární elektrony vznikají neelastickým rozptylem dopadajících (primárních) elektronů na atomárních elektronech. Ze zákona zachování energie víme, že jakákoliv ztráta energie primárních elektronů se projeví jako energie získaná atomárními elektrony. V případě valenčních nebo vazebních elektronů, které jsou slabě vázány, dojde k jejich vyražení. Získají určitou kinetickou energii, která jim umožní se pohybovat v materiálu. Při tom ale interagují z dalšími atomárními elektrony, čímž postupně ztrácejí kinetickou energii. Typická vzdálenost, kterou mohou projít je 1 až 2 nm. Uniknout ze vzorku mohou pouze sekundární elektrony, které vznikly při povrchu vzorku, a pak je můžeme detekovat. Proto je obraz získán pomocí SE detektoru vlastností povrchové struktury vzorku a říkáme, že obraz zobrazuje topografický kontrast povrchu. Zpětně odražený elektron (BSE) je primární elektron, který byl elasticky rozptýlen jádrem atomu. Tento rozptyl se projevuje jen velmi malou změnou kinetické energie elektronu. Jelikož dochází k rozptylu na atomovém jádru, tak výslední obraz nám zobrazuje materiálový kontrast povrchu vzorku ([8], str. 131-139).

Další velmi důležitou vlastností elektronového mikroskopu je schopnost dobře detekovat hrany a okraje struktur. Je to možné díky tomu, že po dopadu primárních elektronů na hranu je schopno mnohem víc elektronů opustit vzorek (viz. obrázek 5.2) a tím je můžeme lépe detekovat (máme lepší detekční signál).

5. RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE



Obrázek 5.1: Interakce elektronového svazku se vzorkem. Obrázek převzat z [9], str. 24.



Obrázek 5.2: Interakce elektronového svazku se vzorkem po dopadu na hranu a na rovný povrch.

6. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) je v současnosti jednou z nejrozšířenějších metod studia povrchů látek a velmi tenkých vrstev. Jednou z její největších předností je schopnost získat informace nejen o tom, z jakých prvků je povrch složen, ale i o vazbách atomů ke svému okolí. Dále umožňuje určit tloušťku velmi tenkých vrstev a pomocí úhlově závislých měření také rozložení sledovaných atomů v závislosti na hloubce pod povrchem.

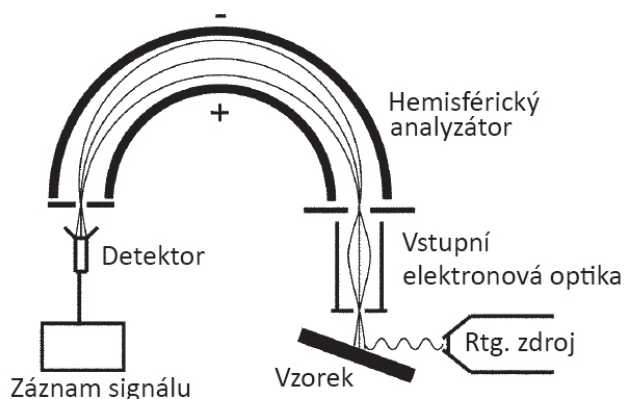
6.1. Experimentální zařízení

Schematický náčrt zařízení používaného ve fotoelektronové spektroskopii je uveden na obrázku 6.1. Zdroj emituje rentgenové záření a to dopadá na vzorek. Fotony tohoto záření jsou schopny proniknout do hloubky až několik mikrometrů pod povrch vzorku a v celé této oblasti mohou být absorbovány atomy, které se zde nacházejí.

Energie absorbovaného fotonu je předána elektronu z vnitřní slupky, který je následně z atomu vyražen s určitou kinetickou energií, která je rovna rozdílu energie fotonu a vazebné energie elektronu v atomu. Vzorek mohou opustit pouze fotoelektrony z hloubky několik nanometrů, protože elektrony z větších hloubek jsou rozptýleny na mřížce krystalu a tak ztrácejí energii potřebnou pro opuštění vzorku. Fotoelektrony, které opustí vzorek, mohou být detekovány.

Rozdělení jejich kinetických energií měříme hemisférickým analyzátozem, který propustí pouze fotoelektrony o určité kinetické energii a potom pomocí detektoru měříme počet těchto fotoelektronů, který odpovídá intenzitě signálu.

Metoda XPS pracuje s charakteristickým rentgenovým zářením. Vzniká při přechodu elektronů z vyšších energetických hladin do prázdných vnitřních energetických hladin, které vznikly vyražením elektronů. Příkladem je záření $K\alpha$, které vzniká při přechodu elektronu ze slupky L na slupku K.



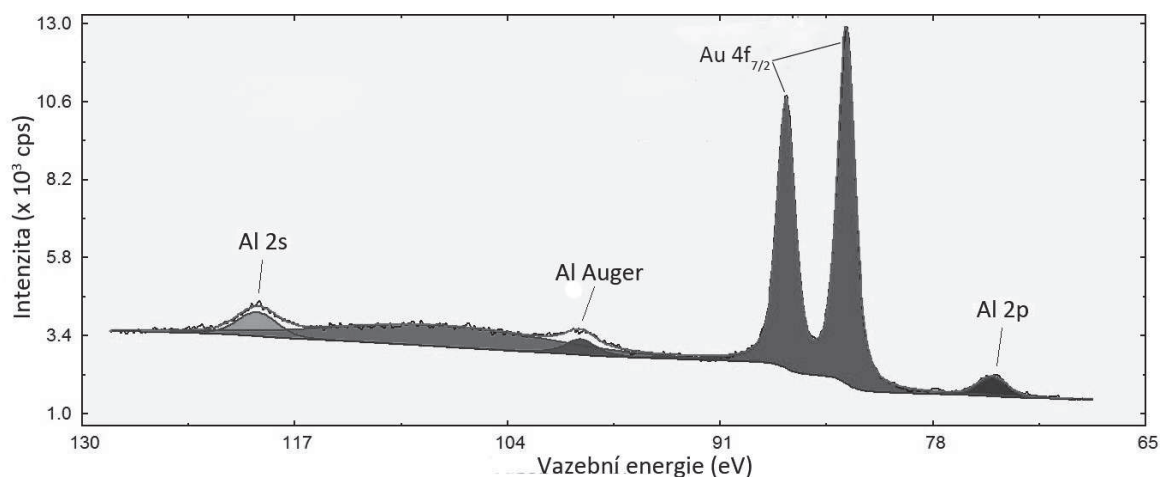
Obrázek 6.1: Schematický náčrt aparatury používané při XPS. Obrázek převzat z [10], str. 14.

6.2. Analýza výstupního spektra

Analýzu výstupního spektra vysvětlíme pomocí obrázku 6.2, který zobrazuje spektrum zlata a hliníku. Předpokládejme, že nevíme, že jde o dané spektrum. Nejednodušší způsob zjištění původu píku je najít hodnotu vazební energie, pro kterou se pík objevuje, v databázi. Často se setkáváme s případem, kdy zjistíme, že naměřenému píku může odpovídat i víc prvků. V tomhle případě nám pomůže znalost složení vzorku. Dále je důležité si uvědomit, že pokud naměříme pík, který je vůči předpokládané hodnotě posunutý, jde o vliv vazby atomů zkoumaného prvku na okolní atomy. Píky charakteristické pro daný prvek (hlavní čáry), jsou ve spektru velmi výrazné (viz. obrázek 6.2 – píky Au $4f_{7/2}$ a Al 2s a Al 2p).

Ale dále se ve spektru objevují i další, méně intenzivní píky, které také souvisí s daným prvkem. Prvním typem těchto píků jsou Augerovy čáry, které vznikají při Augerově procesu. Díra, která zůstane ve vnitřní hladině po emisi elektronu, je zaplněna přechodem elektronu z některé z vyšších hladin a následné emisi fotonu (zářivý přechod) nebo může dojít k emisi Augerova elektronu (nezářivý přechod) ([11], str. 59).

Dále se můžou ve spektru vyskytnout satelitní píky, které vznikají v důsledku nemo-
nochromatickosti zdroje rentgenového záření. A plazmonové píky, které vznikají vlivem nabuzení kolektivních oscilací elektronového plynu ve vzorku při průchodu vyražených elektronů látkou.



Obrázek 6.2: Spektrum zlata a hliníku. Ve spektru jsou výrazné hlavní čáry Au $4f_{7/2}$, Al 2s a Al 2p. Dále spektrum zobrazuje i Augerův pík hliníku.

Výstupní spektrum se zpracuje fitováním píků v programu UNIFIT [12]. Nejdříve je ale potřebné odstranit ze spektra satelitní píky (proto ve spektru na obrázku 6.2 nejsou vidět) a potom fitováním rozlišit různé stavy daného prvku a získat parametry píku: vazební energie, intenzita, šířka, asymetrie a další. Opět se při fitování používají parametry fyzikálně opodstatněné a experimentálně ověřené, například pevně dané posuvy a intenzita dubletových píků a podobně.

7. Stabilita zvolené multivrstvy

Pro vytváření požadovaných nanostruktur je nezbytné zvolit vhodnou kombinaci materiálů. Při volbě hrají roli různé vlastnosti těchto materiálů, ale musíme myslet na to, že dané materiály se navzájem mohou ovlivňovat, proto je vždy potřebné nejprve zkoumat vlastnosti zvolené multivrstvy, a až potom provádět další experimenty. Pro studium optického řízení růstu tenkých vrstev kovů na oxidech je důležitá zejména stabilita multivrstvy v závislosti na teplotě. Teplota je klíčovým parametrem při studiu růstu tenkých vrstev a proto potřebujeme znát teplotní rozsah, při kterém je multivrstva stabilní. Její nestabilita se může projevit procesy, které experiment znehodnotí.

7.1. Příprava multivrstvy

Obrázek 7.1 zobrazuje zvolenou multivrstvu. Základem multivrstvy je křemíkový substrát s orientací (100) s povrchem pokrytým nativním oxidem SiO_2 . Vrstva zlata o tloušťce 200 nm byla nadeponovaná metodou IBS, tedy naprašováním iontovým svazkem v komoře Kaufman. Pro depozici 2 nm tlusté vrstvy oxidu hlinitého Al_2O_3 jsme použili metodu ALD. Celý průběh depozice oxidu je popsán v kapitole 3.3.1.



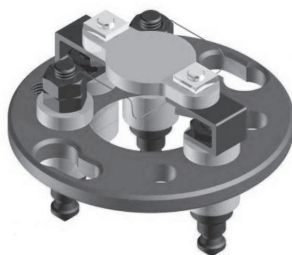
Obrázek 7.1: Schematické znázornění studované multivrstvy

7.2. Studium pomocí metody XPS

Stabilita multivrstvy byla zkoumána jejím postupným zahříváním a současným měřením spekter hliníku, křemíku a zlata metodou XPS. K zahřívání bylo použito topné tělísko z pyrolitického nitridu boru (PBN), na které byl umístěn vzorek. Zahřívání probíhalo výměnou tepla prostřednictvím fyzického kontaktu mezi tělískem a vzorkem, proto bylo velmi důležité umístit vzorek tak, aby se celý dotýkal tělíska. Tělískem o známém odporu procházel daný elektrický proud, čímž se zahříval na danou teplotu. Vzorkem žádný proud neprocházel. Stejný způsob zahřívání vzorku byl použit pro všechny další experimenty. Paletka s PBN topným tělískem je zobrazena na obrázku 7.2.

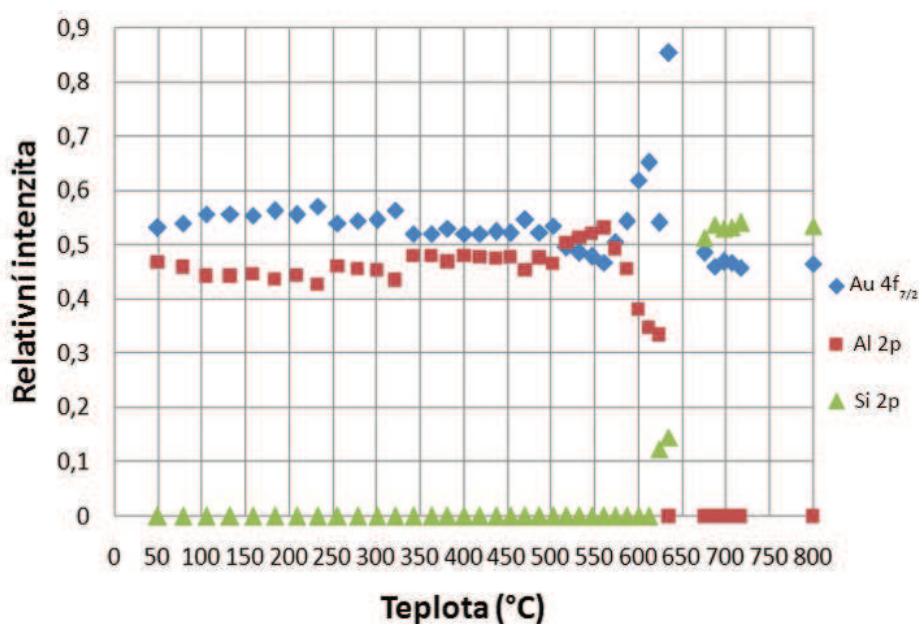
Pro studium stability byly důležité zejména píky hliníku, zlata a křemíku, ze kterých lze určit množství atomů daného prvku a taky i vazby, kterými jsou tyto atomy vázány na své okolí. Obrázek 7.3 zobrazuje graf závislosti relativní normované intenzity jednotlivých píků ($\text{Au } 4f_{7/2}$, $\text{Al } 2p$ a $\text{Si } 2p$) na teplotě vzorku. Relativní intenzity píků se nemění do teploty 560 °C, kdy začíná klesat relativní intenzita píku hliníku $\text{Al } 2p$. Tento pokles

7. STABILITA ZVOLENÉ MULTIVRSTVY



Obrázek 7.2: Paletka s PBN topným tělískem.

probíhá do teploty 635 °C, kdy pík Al 2p úplně zmizne ze spektra. Při této teplotě se ve spektru objevuje pík křemíku Si 2p. Růst jeho relativní intenzity se ustálí na přibližně konstantní hodnotě při teplotě 700 °C.



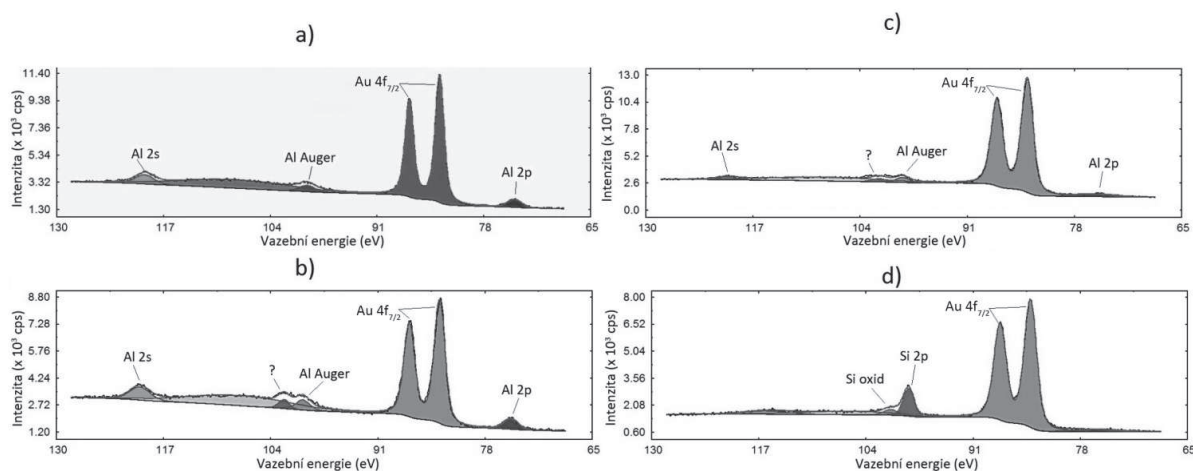
Obrázek 7.3: Graf závislosti relativní normované intenzity jednotlivých píků na teplotě vzorku.

Podívejme se nyní blíže na jednotlivé spektra. Obrázek 7.4 zobrazuje příklady některých spekter, které zachytávají všechny důležité stádia změn složení a morfologie multivrstvy. Spektrum 7.4a je naměřeno při teplotě 79 °C. Můžeme ho považovat za referenční. V případě spektra 7.4b při teplotě 533 °C je zřejmá změna u píku Al Auger. Postupně se jeden pík rozděljuje na dva. Tento nový pík je na obrázku označen jako „?“. Proces, který tato změna představuje jsem blíže nezkoumal, protože pro mou práci není podstatný. Předpokládám, že bude souviset s hliníkem, protože postupně zaniká spolu s ostatními píky hliníku. Spektrum 7.4c (teplota 624 °C) zobrazuje stav těsně před vymizením všech píků hliníku. V počáteční fázi se nestabilita multivrstvy, která začíná při teplotě 560 °C, projevuje ztrácením hliníku (Al_2O_3) z povrchu vzorku. Ve spektru 7.4d (teplota 688 °C) již není žádný hliník, ale objevil se pík křemíku (Si 2p).

Nestabilitu multivrstvy způsobuje zejména zlato, pro které není energeticky výhodné tvořit souvislou tenkou vrstvu, ale ostrůvky. Právě v důsledku vzniku ostrůvků se odkrývá podkladový křemík, a proto se ve spektru objevuje pík křemíku. Ostrůvky zlata se postupně laterálně zmenšují a rostou do výšky, jelikož jim v růstu nebrání povrchová

7.2. STUDIUM POMOCÍ METODY XPS

vrstva oxidu hlinitého, proto pík křemíku postupně roste až dosáhne určitou maximální konstantní hodnotu při vysokých teplotách.

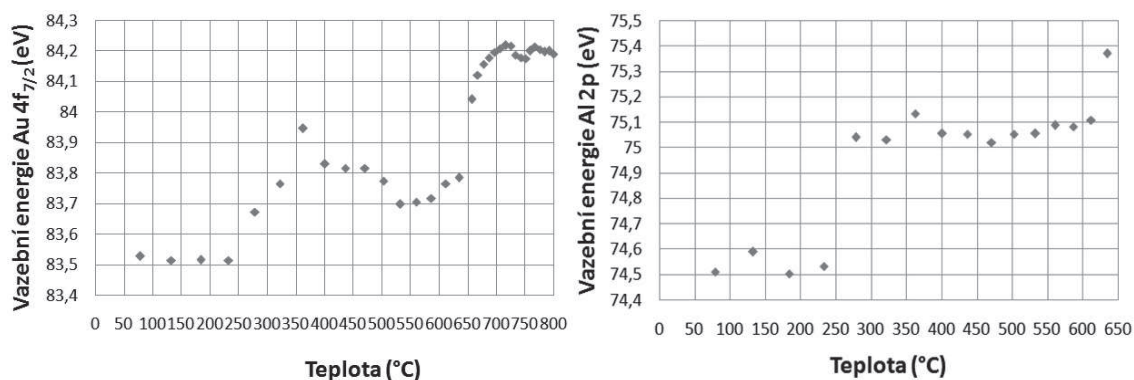


Obrázek 7.4: Příklady spekter zachytávajících jednotlivé změny v morfologii a složení multivrstvy: (a) teplota 79°C, (b) teplota 533°C, (c) teplota 624°C, (d) teplota 688°C.

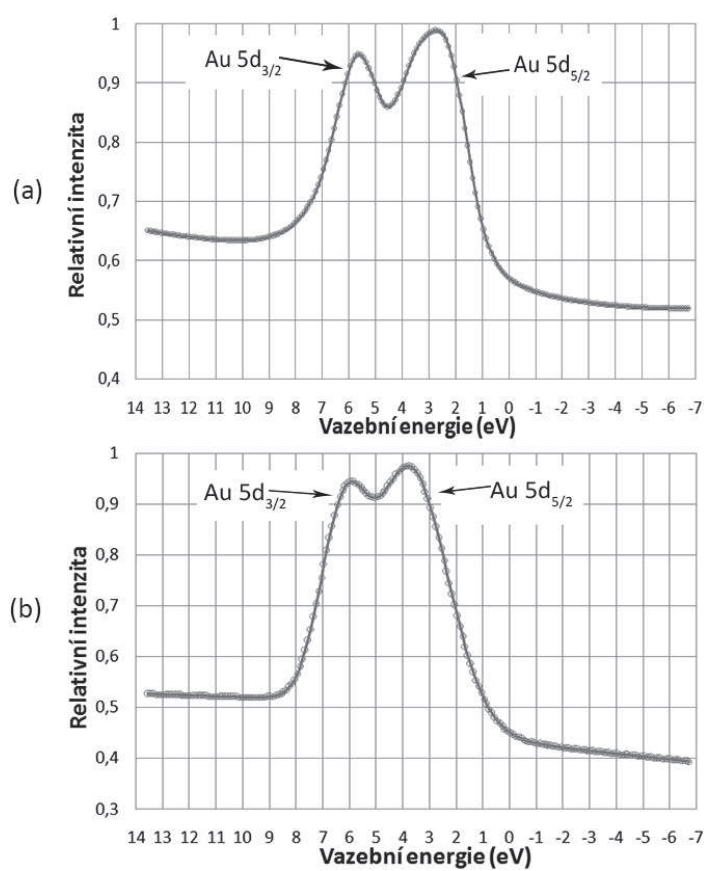
Zvolená multivrstva je stabilní do teploty 560 °C, pak nastává přechodový stav, kdy se vypařuje oxid hlinitý do teploty 635 °C. A nakonec do teploty 730 °C vznikají ostrůvky zlata a postupně se odkrývá křemík. Závislost polohy píku zlata $Au\ 4f_{7/2}$ a $Al\ 2p$ na teplotě je zobrazena na obrázku 7.5. První důležitá skutečnost je, že poloha píku zlata při nízkých teplotách je přibližně 83,5 eV. Referenční poloha píku $Au\ 4f_{7/2}$ pro čisté zlato je $83,96 \pm 0,01$ eV ([10], str. 102). Toto je nepravděpodobněji způsobeno změnou výstupní práce systému, nebo změnou ohybu pásů na rozhraní kov (Au) a polovodič (Al_2O_3). Obecně na rozhraní musí být v obou materiálech stejná hodnota Fermiho meze. Toto se dosáhne vznikem dipólové vrstvy na rozhraní vlivem pohybu náboje mezi vrstvami. Podle [13] se výstupní práce systému zmenší o přibližně 0,6-0,8 eV (záleží na tloušťce oxidové vrstvy). Zmenšením výstupní práce vzroste kinetická energie detekovaných elektronů a tím zase klesne o stejnou hodnotu vazební energie, což přibližně odpovídá naměřené poloze píku zlata. Oba píky se při teplotě 250 °C začnou posouvat směrem k větší vazební energii, pravděpodobně opět v důsledku poklesu výstupní práce systému. Posun píku $Al\ 2p$ trvá do teploty 270 °C a pak zůstává na přibližně konstantní hodnotě. Posun píku $Au\ 4f_{7/2}$ je komplikovanější. Vazební energie píku při teplotě 370 °C začne klesat. Pak je přibližně konstantní až do teploty 635 °C, kdy dojde k zmizení hliníku z povrchu vzorku, vzroste výstupní práce systému a poloha píku $Au\ 4f_{7/2}$ se výrazně posune k větší vazební energii.

Z valenčního spektra bylo zjištěno, že při teplotě nad 635 °C se posune pík $Au\ 5d_{5/2}$ z polohy 2,6 eV do polohy 4,4 eV, zatímco poloha píku $Au\ 5d_{3/2}$ se posune z 5,4 eV do polohy 6 eV. Referenční poloha píku $Au\ 5d_{5/2}$ je 3,6 eV a pro $Au\ 5d_{3/2}$ to je 6,2 eV [14]. Rozdíl naměřené polohy obou píků a referenční polohy je opět způsoben zmenšenou výstupní prací systému. Z toho plyne, že naměřená změna u píku $Au\ 5d_{3/2}$ odpovídá pouze vymizení hliníku z povrchu vzorku. Poloha píku $Au\ 5d_{5/2}$ se ale navíc posunula k vyšší vazební energii o 1 eV, čímž se oba píky výrazně k sobě přiblížily. Podle [14] by to mělo být v důsledku reakce zlata a podkladového křemíku za vzniku silicidu. Obrázek 7.6 ilustruje valenční spektrum pro teploty 159 °C a 717 °C.

7. STABILITA ZVOLENÉ MULTIVRSTVY



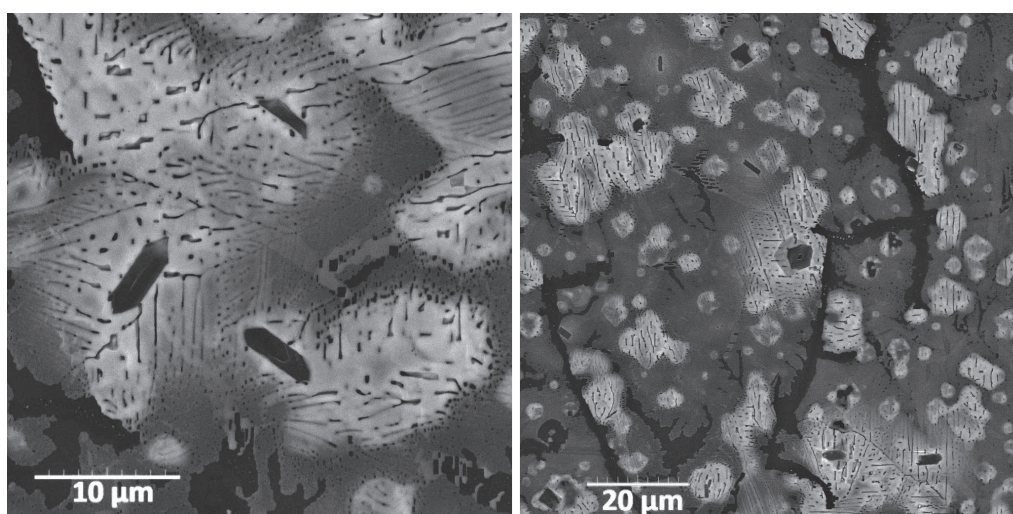
Obrázek 7.5: Graf závislosti vazební energie píků Au 4f_{7/2} a Al 2p na teplotě.



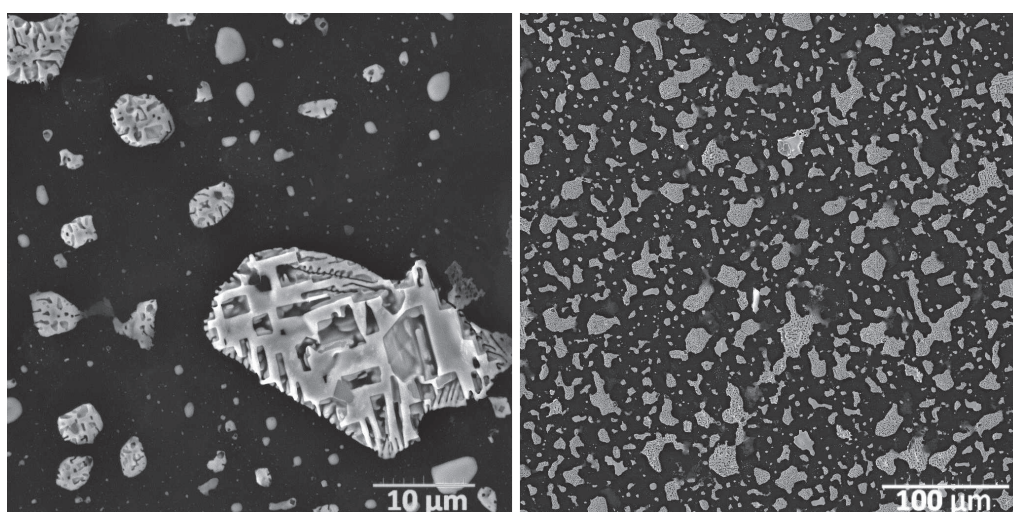
Obrázek 7.6: Valenční spektrum multivrstvy při teplotách: (a) 159 °C, (b) 717 °C.

7.3. Morfologie

Změna morfologie multivrstvy vystavené postupnému zahřátí až na 800 °C byla zkoumána pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). Obrázek 7.7 zobrazuje povrch multivrstvy po zahřátí na 717 °C a následnému ochlazení na pokojovou teplotu. Zachycuje stav, kdy ostrůvky zlata začínají růst a krystalizovat. Současně některé atomy zlata reagují s křemíkovým podkladem za vzniku silicidu (sivé plochy mezi ostrůvky). Nejtmavší oblasti představují křemíkový substrát. Tento děj je velmi komplikovaný, protože dochází k ovlivňování krystalizace zlata křemíkovým substrátem. Výsledek krystalizace ostrůvků zlata můžeme vidět na obrázku 7.8, který byl pořízen po zahřátí na teplotu 800 °C. Krystalizaci v kubické mřížce nám potvrzují tvary krystalů, které skutečně mají kolmé strany.



Obrázek 7.7: Morfologie povrchu multivrstvy po zahřátí na teplotu 717 °C. Obrázek byl pořízen pomocí SEM.



Obrázek 7.8: Morfologie povrchu multivrstvy po zahřátí na teplotu 800 °C. Obrázek byl pořízen pomocí SEM.

8. Růst kobaltových vrstev na nativním SiO_2

V této kapitole se věnuji růstu tenkých vrstev kobaltu na oxidu SiO_2 . Zabývali jsme se růstem vrstvy kobaltu v závislosti na teplotě substrátu během depozice a množství deponovaného materiálu. Chemické složení bylo zkoumáno pomocí XPS a morfologie pomocí SEM a AFM³.

8.1. Příprava kobaltových vrstev

Substráty Si(111) typu N (dopované fosforem, $\rho = 0,008991 - 0,009321 \text{ } \Omega\text{cm}$) byly nařezány z křemíkového waferu do rozměrů $10 \times 15 \text{ mm}^2$. Na křemíku byl nativní oxid SiO_2 , jehož tloušťka byla dána výrobním procesem waferu. Jelikož jde o průmyslovou výrobu, tak vlastnosti (zejména tloušťka) jsou dobře definované způsobem výroby a tak lze dosáhnout dobrou opakovatelnost experimentů, pokud použijeme wafery od stejného výrobce. Substrát byl pak umístěn na PBN paletku (viz. obrázek 7.2).

Povrchové čištění vzorku od různých nečistot, které se na povrch adsorbovaly z atmosféry, probíhalo žíháním přes noc při teplotě $650 \text{ } ^\circ\text{C}$ v UHV podmínkách. Zde je nutné podotknout, že jsme udělali sérii experimentů, kdy byl vzorek žíhán pouze dvě hodiny, ale experimenty nevycházeli dobře. V XPS spektrech jsme pozorovali vyšší množství uhlíku a taky se tam objevil vápník a další nečistoty. Pro určení čistoty substrátu lze použít poměr intenzity píků uhlíku (C 1s) a kyslíku (O 1s) ze spekter měřených pomocí XPS [15]. Žíháním přes noc byla dosažena hodnota 0,05, zatímco při dvouhodinovém žíhání to bylo 0,08. Přítomnost vápníku byla pravděpodobně způsobena dlouhodobým uskladněním vzorku. Při použití nového waferu a žíhání přes noc nebyl vápník nadále detekován.

Před depozicí bylo ale potřebné celou zkalibrovat, neboli změřit rychlost depozice. Pro měření rychlosti depozice byl použit krystalový měřic tloušťky vrstev. Jeho klíčovou částí je křemenný krystal, který kmitá na vlastní rezonanční frekvenci. Depozicí materiálu na krystal se mění jeho hmotnost a tím i jeho vlastní rezonanční frekvence. Tuto změnu lze velmi přesně elektronicky měřit a tím můžeme pozorovat změnu hmotnosti až v řádu 10^{-15} kg . Z hustoty nanášeného materiálu a doby depozice jedné monovrstvy lze vypočítat dobu depozice vrstvy o požadované tloušťce. Po žíhání byla nastavena teplota substrátu na depoziční teplotu, na které to bylo ponecháno přibližně 20 minut pro ustálení teploty a až pak byl deponován kobalt pomocí efuzní cely (viz. kapitola 3.1). Rychlost depozice byla u všech experimentů přibližně $0,56 \text{ ML/min}$, což při depozici 2 nm tlusté vrstvy odpovídá době 30 min. Tlak v komoře během depozice u všech experimentů byl maximálně $3 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$.

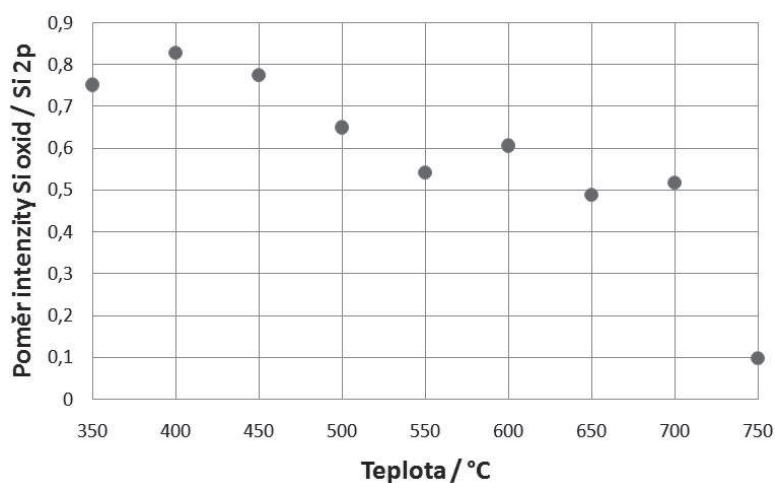
8.2. Studium kobaltových vrstev

Byla provedena série experimentů, kdy se deponovala 2 nm tlustá vrstva kobaltu na substrát pro teploty substrátu v intervalu $350 \text{ } ^\circ\text{C}$ až $750 \text{ } ^\circ\text{C}$. Deponovat pro vyšší teploty nemělo smysl, protože již při teplotě $750 \text{ } ^\circ\text{C}$ se téměř všechny nativní oxid vypařil, což je

³Morfologii na AFM měřil Ing. Josef Polčák, Ph.D.

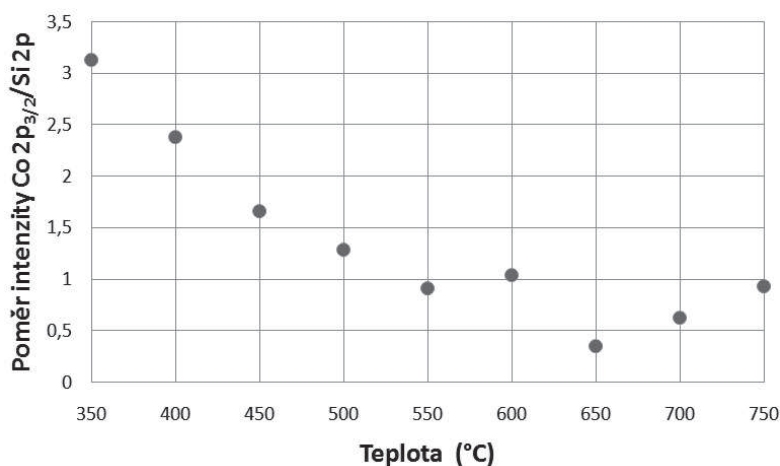
8.2. STUDIUM KOBALTOVÝCH VRSTEV

zřejmé z teplotní závislosti poměru výšky píku křemíku v oxidu ku píku čistého křemíku v XPS spektru (viz. obrázek 8.1).



Obrázek 8.1: Teplotní závislost poměru intenzity píku křemíku v oxidu ku píku čistého křemíku Si 2p.

Při depozici kobaltu na zvolený substrát za zvýšených teplot dochází ke vzniku ostrůvků. Jako dobrý indikátor toho, že vznikají ostrůvky lze použít poměr intenzity píku kobaltu Co 2p_{3/2} a píku křemíku Si 2p. Je zřejmé, že čím budou ostrůvky dále od sebe, budou silicidové ostrůvky pokrývat křemíkový substrát méně a tedy bude intenzita píku křemíku vyšší. Tato teplotní závislost je zobrazena na obrázku 8.2. Exponenciální pokles nám potvrzuje teorii, že teplota je klíčovým parametrem řízení růstu tenkých vrstev. Porušení exponenciálního poklesu pro vyšší teploty je způsobeno již zmiňovaným vypařováním nativního oxidu SiO₂, s čím souvisí i změna depozičních podmínek v důsledku změny povrchu substrátu.

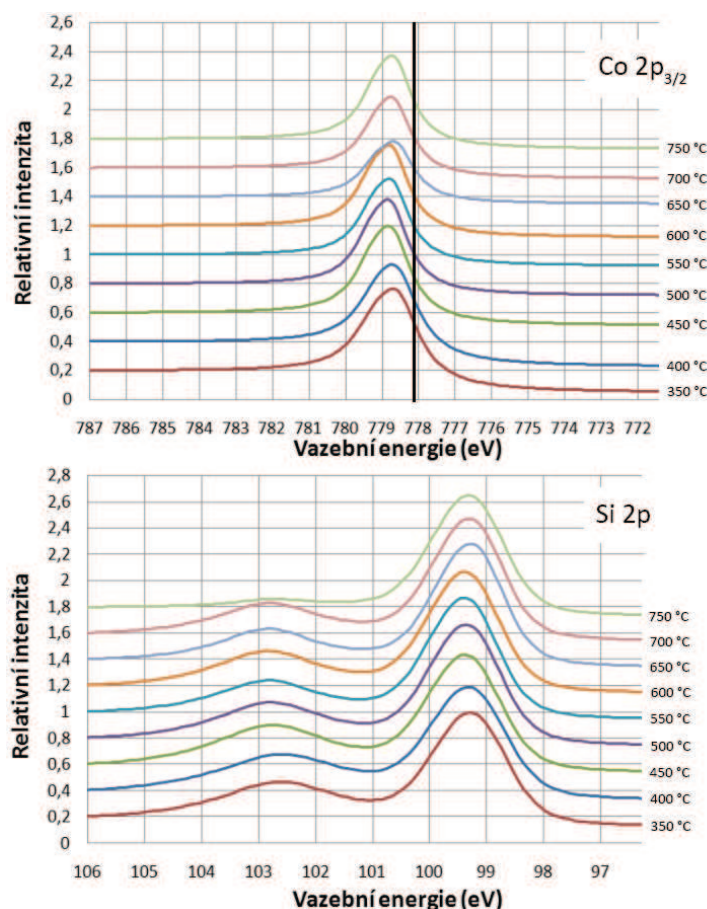


Obrázek 8.2: Teplotní závislost poměru intenzity píku kobaltu Co 2p_{3/2} a píku křemíku Si 2p.

Vývoj píků Co 2p_{3/2} a Si 2p při depozici 2 nm tlusté vrstvy kobaltu při různých depozičních teplotách je zobrazen na obrázku 8.3. Bylo pozorováno, že pík kobaltu Co 2p_{3/2} je posunutý z referenční hodnoty vazební energie 778,25 eV na 778,8 eV, což indikuje

8. RŮST KOBALTOVÝCH VRSTEV NA NATIVNÍM SiO_2

vznik ostrůvků silicidu kobaltu. Z práce [19] plyne, že jde o CoSi_2 . Stejný výsledek byl dosažen i v případě depozice kobaltu na čistý křemík $\text{Si}(111)$ [16][17].



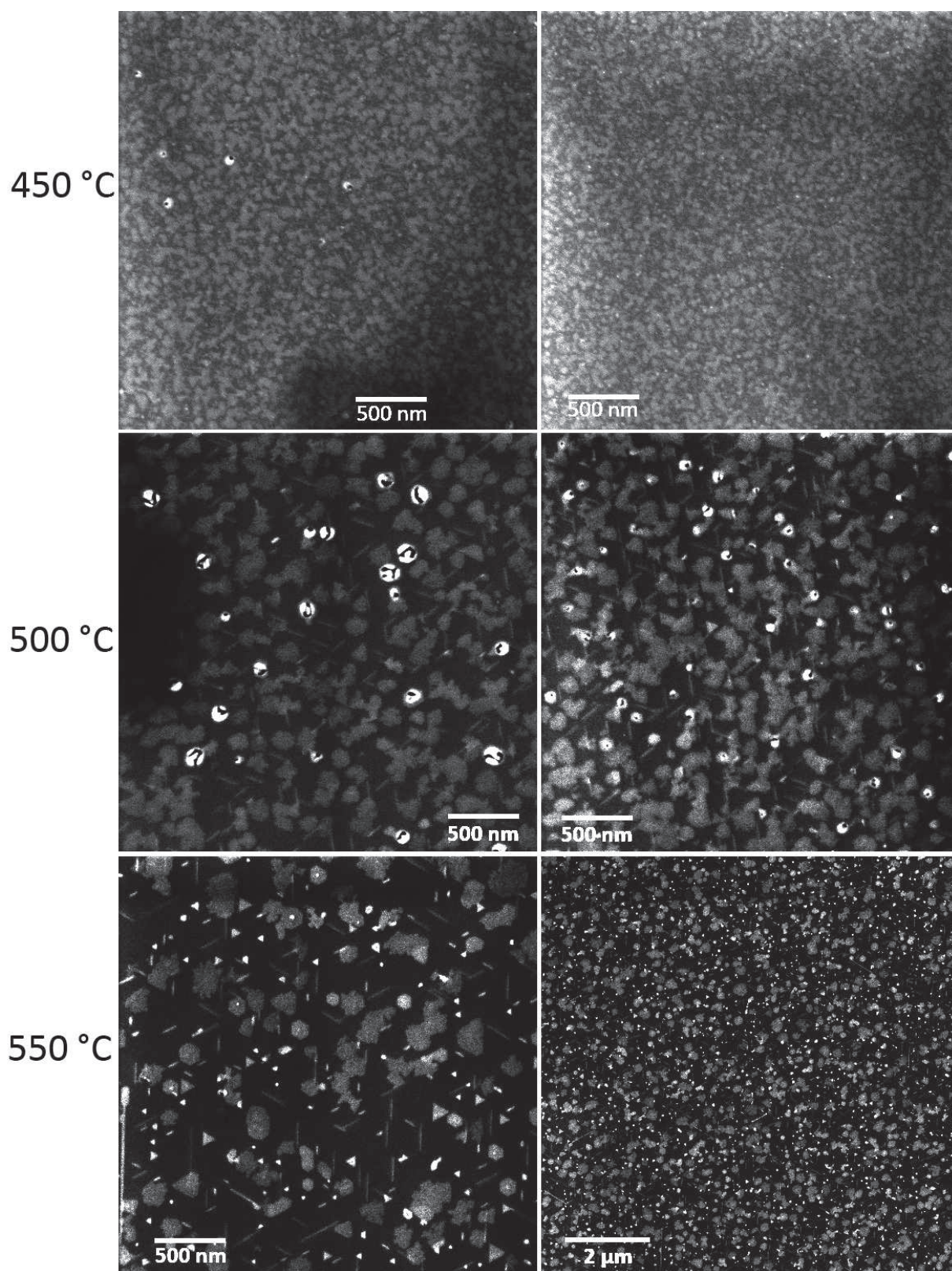
Obrázek 8.3: Vývoj píků $\text{Co } 2p_{3/2}$ a $\text{Si } 2p$ při depozici 2 nm tlusté vrstvy kobaltu při různých depozičních teplotách. Svislá černá čára v grafu pro pík $\text{Co } 2p_{3/2}$ označuje jeho polohu při depozici kobaltu za pokojové teploty.

Morfologii deponovaných kobaltových vrstev jsme zkoumali pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a mikroskopie atomárních sil (AFM). Prvním důležitým poznatkem je, že kobalt při depozici za pokojové teploty roste v módu vrstva po vrstvě a vytváří rovnou souvislou vrstvu. Toto by z hlediska povrchové volné energie nemělo nastat. Tento výsledek však souhlasí s výsledky práce [15]. Za zvýšených teplot rostly ostrůvky podle teoretických předpokladů potvrzených křivkou na obrázku 8.2. Při nižších teplotách vznikali ostrůvky velmi malé s malou střední vzájemnou vzdáleností. Názorným příkladem jsou obrázky 8.4 pro depoziční teploty 450 °C a 500 °C. Mnoho ostrůvků se při růstu spojilo.

Mnohem zajímavější z hlediska morfologie jsou případy pro depoziční teploty 550 °C a výše. Jejich morfologie je na obrázcích 8.4 pro teplotu 550 °C, 8.5 a 8.6 na další dvojstránce. Vznikají dva typy ostrůvků silicidu kobaltu, případně kobaltu. Postupně se začínají formovat šestiúhelníkové ostrůvky. Dále vznikají trojúhelníkové ostrůvky. Trojúhelníkové ostrůvky byly pozorované taky při depozici kobaltu na čistý křemík $\text{Si}(111)$ [16][18].

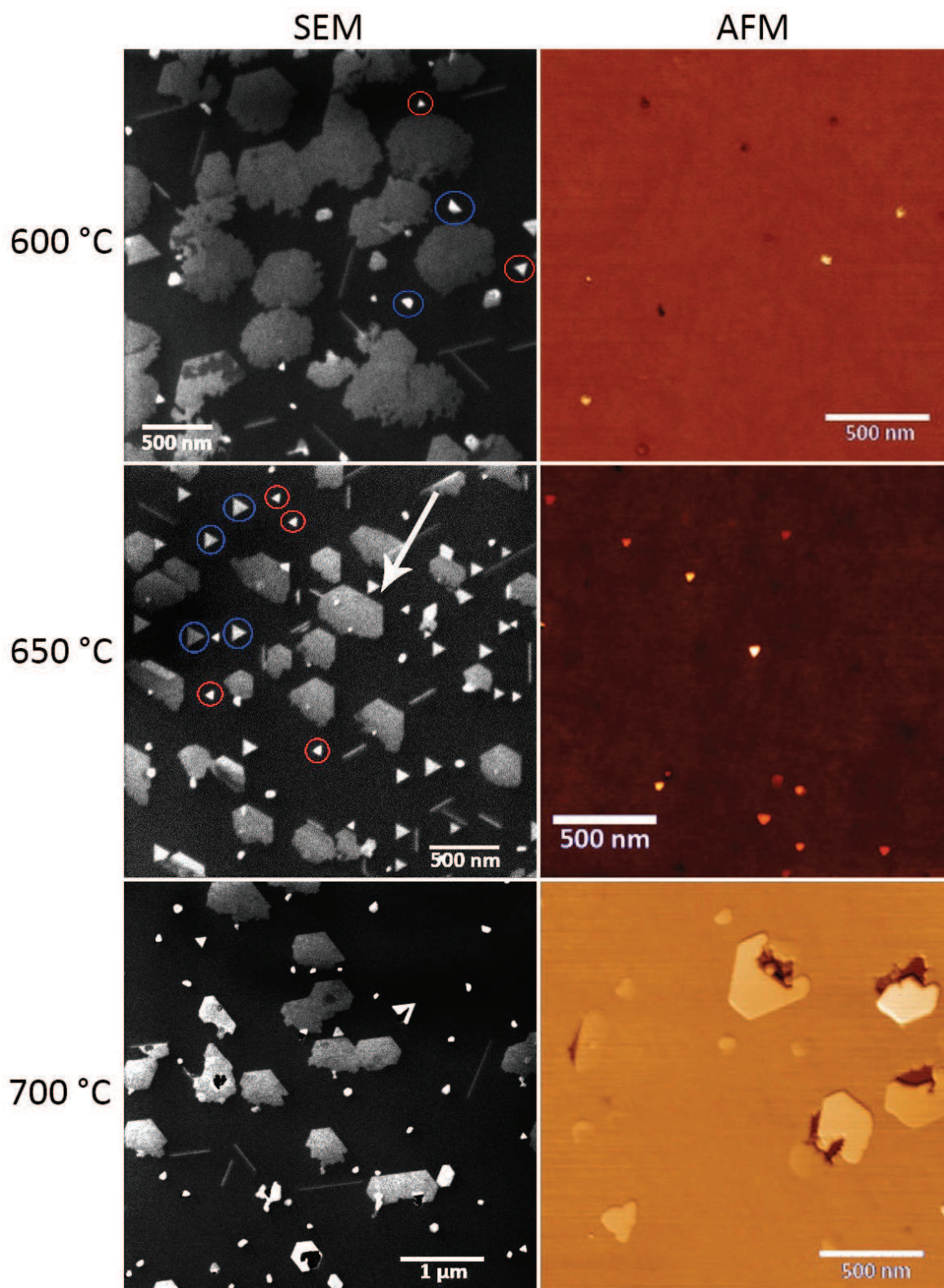
Trojúhelníkové ostrůvky jsou pravidelné rovnostranné. Při nižších teplotách nejsou všechny trojúhelníky úplné. Například na obrázku 8.5 (teplota 600 °C) jsou tyto neúplné

8.2. STUDIUM KOBALTOVÝCH VRSTEV



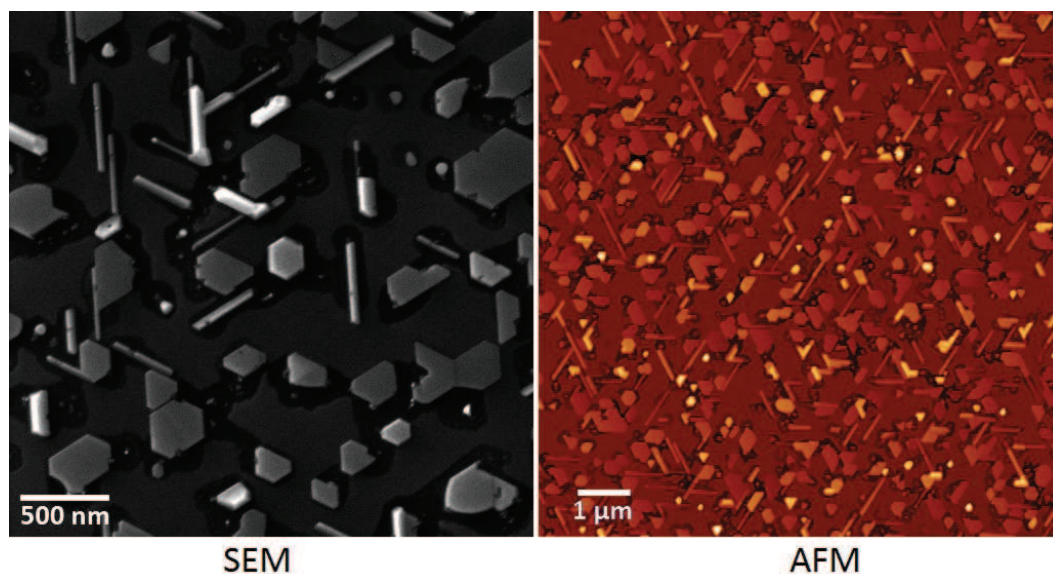
Obrázek 8.4: Morfologie silicidových ostrůvků, které vznikly depozicí kobaltové vrstvy o tloušťce 2 nm deponované při teplotě substrátu: 450 °C, 500 °C a 550 °C. Obrázky byly pořízeny pomocí SEM.

8. RŮST KOBALTOVÝCH VRSTEV NA NATIVNÍM SiO_2



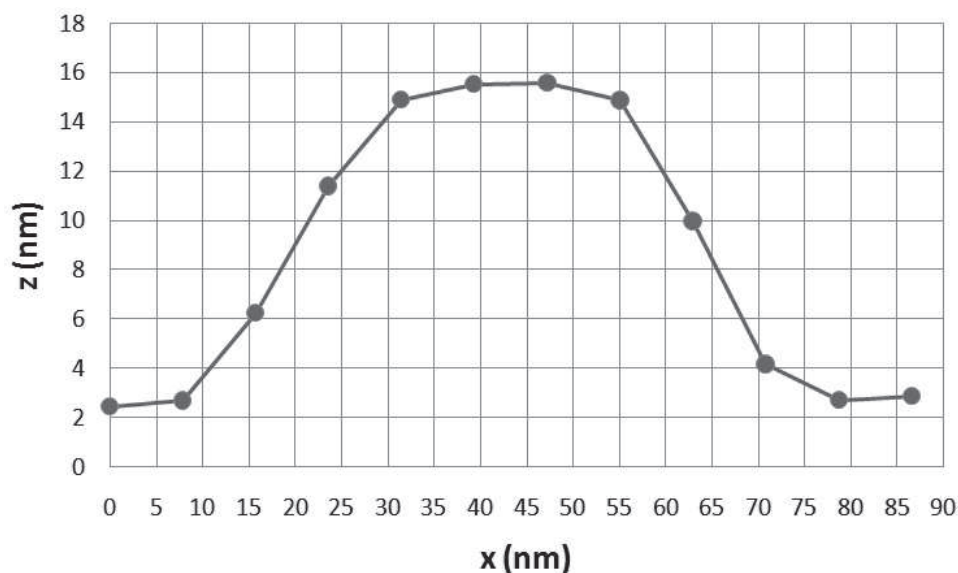
Obrázek 8.5: Morfologie silicidových ostrůvků, které vznikly depozicí kobaltové vrstvy o tloušťce 2 nm deponované při teplotě substrátu: 600 °C, 650 °C a 700 °C. Obrázky v levém sloupci byly pořízeny pomocí SEM a v pravém pomocí AFM.

8.2. STUDIUM KOBALTOVÝCH VRSTEV



Obrázek 8.6: Morfologie silicidových ostrůvků, které vznikly depozicí kobaltové vrstvy o tloušťce 2 nm deponované při teplotě substrátu 750 °C. Obrázek vlevo byl pořízen pomocí SEM a napravo pomocí AFM.

rovnoběžné trojúhelníky vyznačeny modrou kružnicí a úplně zase červenou. Při vyšších teplotách (víc než 650 °C včetně) jsou víceméně pravidelné všechny. Výška a jejich rozměry byla změřena pomocí AFM. Na obrázku 8.7 je zobrazen profil trojúhelníkového ostrůvku, který vznikl při depoziční teplotě 650 °C. Výška tohoto typu ostrůvků s depoziční teplotou roste přibližně z 7 nm až na 14 nm. Velikost strany ostrůvků u všech depozičních teplot je přibližně 60 nm. Horní strana těchto ostrůvků je přibližně rovná.



Obrázek 8.7: Profil trojúhelníkového ostrůvku, který vznikl při depoziční teplotě 650 °C.

Šestiúhelníkové ostrůvky jsou mnohonásobně větší než trojúhelníkové. Jejich velikost je výrazně závislá na depoziční teplotě. Při nižších depozičních teplotách (500 a 550 °C) má jejich charakteristický rozměr (mají nepravidelný tvar, proto ho nelze přesně definovat) hodnotu kolem 100 nm. Jejich velikost s rostoucí teplotou postupně roste až po hodnotu

8. RŮST KOBALTOVÝCH VRSTEV NA NATIVNÍM SiO_2

500 nm. V některých případech (viz. obrázek 8.5 – teplota 700 °C) dochází k spojování obvykle dvou ostrůvků a v tom případě mohou mít v jednom směru rozměr přes 1000 nm.

Ve většině případů jsou šestiúhelníkové ostrůvky pravidelné jenom z jedné poloviny. Podobně jsou trojúhelníkové ostrůvky orientované pouze dvěma způsoby. Toto je důsledkem způsobu depozice. Atomy kobaltu nedopadají na povrch substrátu kolmo, ale pod úhlem 45°. Když si uvědomíme, že pravidelná část šestiúhelníků nám vyznačuje směr odkud dopadají atomy (viz. obrázek 8.5 – teplota 650 °C, směr vyznačen bílou šipkou), tak orientace trojúhelníků je taky dána tímto směrem. Jsou orientovány jednou stranou kolmo na směr atomárního svazku a nebo jejich vrchol směřuje proti jeho směru. Ověřeno to bylo pomocí polohy místa upevnění vzorku na paletku a následovným porovnáním s orientací ostrůvků. Místo uchycení vzorku na paletce bylo v mikroskopu (SEM) vidět jako tmavý půlkruh na okraji vzorku. Pak bylo jednoduché určit směr svazku, když jsme věděli v jaké je poloze v depoziční komoře.

Při depoziční teplotě 700 °C vznikají v povrchu oxidu díry (viz. obrázek 8.5). Toto je zřejmě důvodem porušení exponenciálního poklesu při vyšších teplotách v grafu 8.2. Nastává zde změna ve vlastnostech substrátu. V případě nižších depozičních teplot u měření morfologie pomocí AFM nebyly pozorovány šestiúhelníkové ostrůvky, ale při teplotách 700 a 750 °C se již objevují. Zřejmým důvodem je, že rostou pod oxidem SiO_2 a objeví se, když se oxid začíná vypařovat.

Pro prokázání, že šestiúhelníkové ostrůvky skutečně rostou na křemíku pod nativním oxidem, jsme provedli následující experiment. Hlavní myšlenkou je odstranit pouze povrchový kobalt bez poškození oxidu a pak pomocí SEM ověřit, zda jsou šestiúhelníky pořád na vzorku. Pokud tam budou pouze šestiúhelníky, je jasné, že jsou pod oxidem.

Vzorek s vrstvou kobaltu o tloušťce 0,5 nm deponované při teplotě 650 °C byl leptán v 20 % roztoku kyseliny chlorovodíkové po dobu 2 minut. Kyselina chlorovodíková reaguje s kobaltem reakcí:



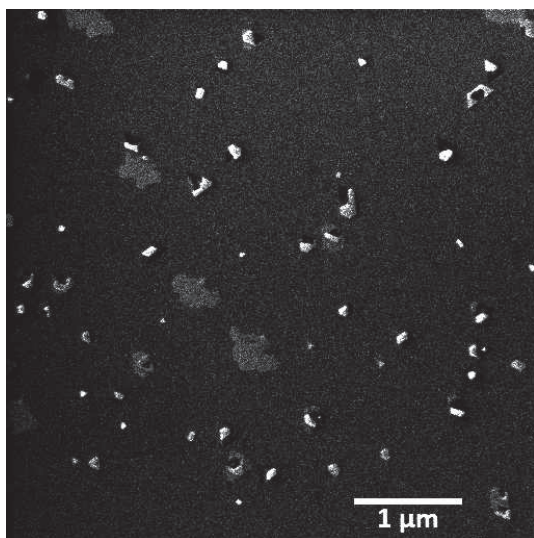
Morfologie takto připraveného vzorku je na obrázku 8.8. Kyselina vyleptala pouze trojúhelníkové ostrůvky (ne úplně), ale šestiúhelníky zůstali nedotčené, čímž se prokazuje, že jsou chráněny vrstvou oxidu.

Růst silicidu kobaltu na rozhraní $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ byl intenzivně zkoumán v minulých letech v [19]–[22] pro jeho aplikace v mikroelektronickém průmyslu. Ve všech případech byla ale použita jiná metoda růstu ostrůvků. Zde byl nejdříve deponován kobalt za pokojové teploty a až pak byl vzorek zahříván. Kromě oxidové vrstvy byla použita také tenká vrstva Ti pro zamezení difuze atomů z okolní atmosféry do zkoumaných tenkých vrstev. Dokonce v práci [20] zjistili, že bez difuzní vrstvy při ex-situ žíhání nevzniká žádný silicid, jako podobně i při depozici většího množství kobaltu než 3 nm. My jsme získali stejné výsledky jinou metodou a dokonce i pro vrstvu tlustou 6 nm.

Oxid SiO_2 zde plní funkci jednosměrné difuzní bariéry, která brání difuzi atomů Si na povrch, ale současně zpomaluje difuzi atomů Co, čímž se získá požadovaný poměr atomů Co a Si na rozhraní povrchového oxidu a křemíkového substrátu pro vytvoření silicidu CoSi_2 . Atomy kobaltu difundují přes povrchový oxid bez chemické interakce jako intersticiální atomy [19].

Trojúhelníkové ostrůvky se neliší pouze směrem orientace, ale také tím, že ostrůvky s jednou orientací jsou při detekci sekundárních elektronů jasnější, než ty orientované

8.2. STUDIUM KOBALTOVÝCH VRSTEV



Obrázek 8.8: Morfologie vzorku s kobaltovou vrstvou o tloušťce 0,5 nm deponované při teplotě 650 °C po vyleptání pomocí HCl. Obrázek byl pořízen pomocí SEM.

opačně. Tato skutečnost je nejvíc viditelná na obrázku 8.5 – teplota 650 °C, kde jasnější ostrůvky jsou vyznačeny červenou kružnicí a jsou přibližně dvojnásobně menší, než opačně orientované ostrůvky označeny modrou kružnicí. Toto by mohlo být důsledkem vyšší emisivity sekundárních elektronů v jednom směru a pak při opačné orientaci (vyšší emisivita směrem od detektoru) by se jevíli tmavší. Při pootočení vzorku vůči detektoru, se ale nic nezměnilo: menší trojúhelníky zůstaly jasnější. Toto je pravděpodobně důsledkem toho, že ty větší se nacházejí také pod oxidem. Tuto skutečnost nám dále ilustruje obrázek stejného vzorku pořízeného pomocí AFM, kde pozorované ostrůvky jsou orientovány pouze jedním směrem.

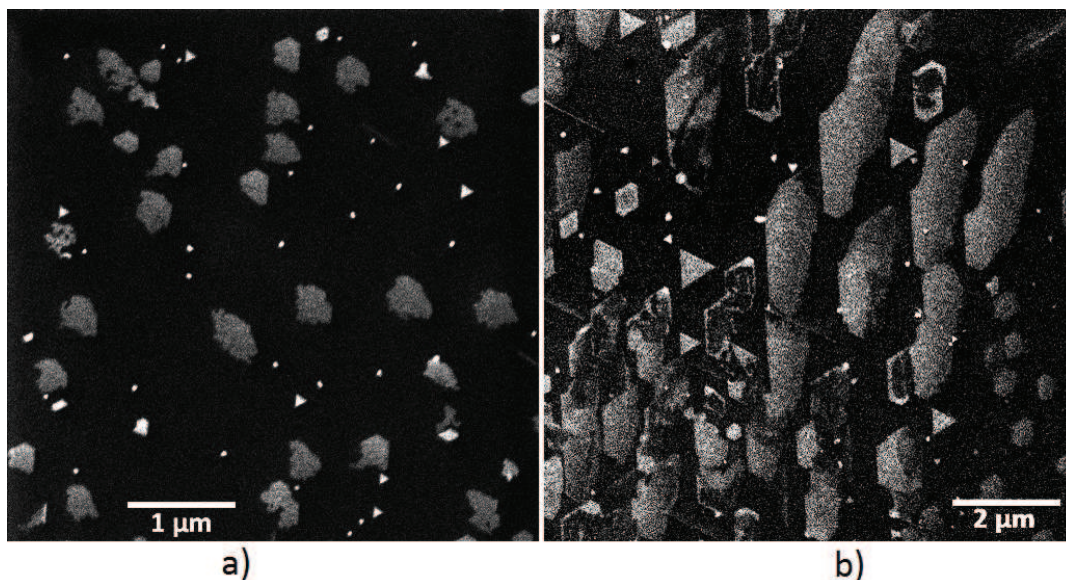
Zmenšením množství deponovaného materiálu lze zjistit, jaký typ ostrůvků začíná růst jako první. Pro tento experiment jsme zvolili depoziční teplotu 650 °C, protože vznikají dobře definované struktury. Na obrázku 8.9a je vidět, že při depozici vrstvy kobaltu o tloušťce 0,5 nm vznikají oba typy ostrůvků, přičemž relativní množství šestiúhelníků vzhledem k počtu trojúhelníků je větší oproti depozici 2 nm tlusté vrstvy při stejné depoziční teplotě (viz. obrázek 8.5). Dále je zajímavé, že v důsledku nedostatku materiálu nevznikají šestiúhelníky pravidelné alespoň z jedné části, ale jsou kompletně nepravidelné. Dále jsme zkoumali co se bude dít, pokud se nadeponuje mnohem větší množství kobaltu, konkrétně 6 nm při teplotě 650 °C. Tento případ je na obrázku 8.9b. Tady je množství šestiúhelníků tak velké, že dochází k jejich spojování. V některých případech došlo k spojení zřejmě až 4 ostrůvků. Z těchto experimentů plyne, že ostrůvky rostou raději ve tvaru šestiúhelníků.

Dále jsme se pokoušeli pozorovat výšku ostrůvků pomocí elektronového mikroskopu. Vzorek s nadeponovaným kobaltem při teplotě 650 °C byl zlomen a jeho hranu jsme pozorovali pomocí SEM pod úhlem 10° od povrchové roviny vzorku. Výsledek je na obrázku 8.10. Některé trojúhelníkové ostrůvky vystupují nad povrch vzorku.

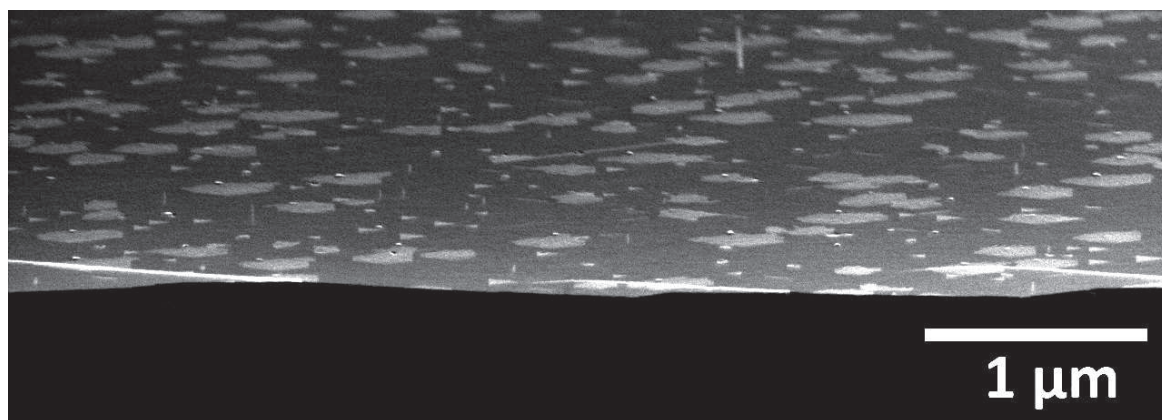
Pravděpodobným důvodem vzniku ostrůvků tohoto tvaru je vliv krystalické mřížky křemíkového substrátu. Směry krystalických rovin na křemíkovém waferu označují fazety, které pro Si(111) svírají úhel 60°. Právě tento úhel svírají strany rovnostranného trojúhelníkového ostrůvku. Místo připojení atomů na zárodek ostrůvku je ovlivněno substrátem. Podobně na pravidelný šestiúhelník se můžeme dívat jako na 6 trojúhelníků dotýkajících

8. RŮST KOBALTOVÝCH VRSTEV NA NATIVNÍM SiO_2

se vrcholem. Toto bylo ověřeno porovnáním orientace ostrůvků vzhledem ke krystalickým směrům křemíkového substrátu pomocí SEM. Mřížková konstanta CoSi_2 je o 1,8 % menší než mřížková konstanta křemíku, jejíž hodnota je 5,431 Å [23]. Jak ostrůvek postupně roste, roste taky i v důsledku rozdílné mřížkové konstantě vnitřní pnutí v ostrůvku a tím i jeho energie, až se dostane do stádia, kdy se růst zastaví, protože to pro ostrůvek není energeticky výhodné.



Obrázek 8.9: Morfologie silicidových ostrůvků, které vznikly depozicí kobaltové vrstvy o tloušťce: (a) 0,5 nm, (b) 6 nm, deponované při teplotě substrátu 650 °C.



Obrázek 8.10: Morfologie silicidových ostrůvků, které vznikly depozicí kobaltové vrstvy o tloušťce 2 nm deponované při teplotě substrátu 650 °C. Úhel pozorování je 10° od povrchové roviny vzorku.

9. Růst kobaltových vrstev na Al_2O_3

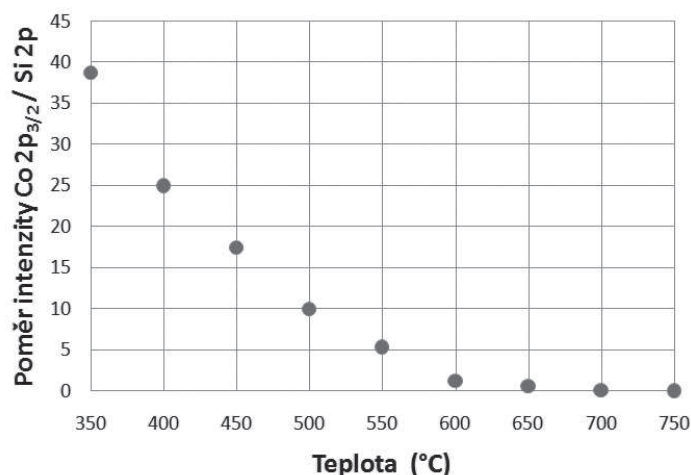
Dále jsme se věnovali růstu kobaltových vrstev na oxidu Al_2O_3 . Růst vrstev byl zkoumán v závislosti na depoziční teplotě a množství deponovaného materiálu. Chemické složení vrstev bylo zkoumáno pomocí XPS a morfologie rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM).

9.1. Příprava kobaltových vrstev

Na nařezané vzorky křemíku Si(111) typu N (dopované fosforem, $\rho=0,008991 - 0,009321 \text{ } \Omega\text{cm}$) s povrchem pokrytým nativním oxidem byla nadeponována vrstva oxidu Al_2O_3 o tloušťce 2 nm metodou ALD. Depoziční proces je popsán v kapitole 3.3.1. Čistění povrchu od adsorbovaných nečistot probíhalo stejně jako v předchozí sérii experimentů (viz. kapitola 8.1).

9.2. Studium kobaltových vrstev

Provedli jsme sérii experimentů, ve které jsme deponovali vrstvu kobaltu o tloušťce 2 nm při depoziční teplotě v rozsahu 350–750 °C. Pomocí XPS spekter jsme zjistili, že opět vznikají na povrchu ostrůvky. Toto je ukázáno grafem teplotní závislosti poměru intenzity píků Co $2p_{3/2}$ a Si 2p na obrázku 9.1. Fyzikální podstata tohoto grafu je stejná jako v předchozí sérii experimentů (obrázek 8.2). Exponenciální pokles je zachován v celém intervalu depozičních teplot. Přičemž pro teploty 700 °C a 750 °C ze spektra úplně vymizí pík kobaltu. Zde je procentuální pokrytí povrchu vzorku kobaltem $0,6 \pm 0,2\%$ (určeno pro 95% úroveň spolehlivosti z pěti obrázků), což je pod úrovní citlivosti metody XPS, která je přibližně 1%.

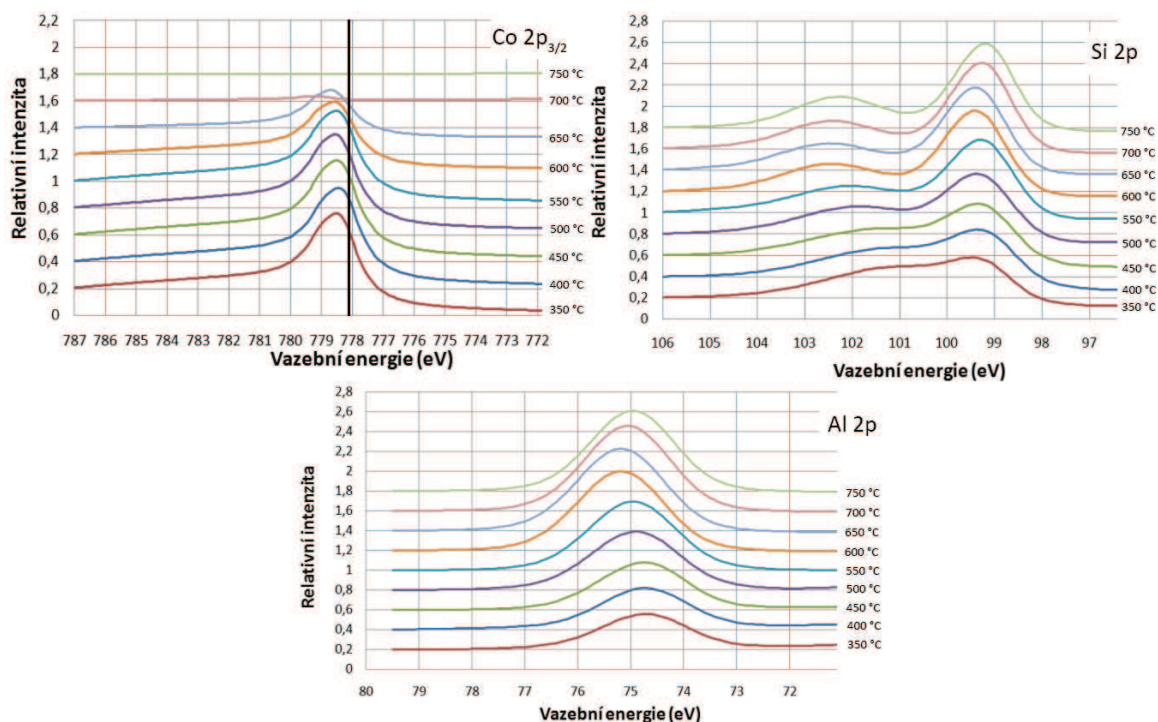


Obrázek 9.1: Teplotní závislost poměru intenzity píku kobaltu Co $2p_{3/2}$ a píku křemíku Si 2p.

Vývoj píků Co $2p_{3/2}$, Si 2p a Al 2p při depozici 2 nm tlusté vrstvy kobaltu při různých depozičních teplotách je zobrazen na obrázku 9.2. Opět bylo pozorováno, že pík kobaltu Co $2p_{3/2}$ je posunutý z referenční hodnoty vazebné energie 778,25 eV na 778,8 eV, což indikuje

9. RŮST KOBALTOVÝCH VRSTEV NA Al_2O_3

vznik ostrůvků silicidu kobaltu. Intenzita píku $Co\ 2p_{3/2}$ postupně klesá v důsledku poklesu procentuálního pokrytí povrchu vzorku kobaltem. Dále se posouvá i poloha píku $Al\ 2p$, blíže jsme tuto skutečnost ale nezkoumali. Podstatné je, že pík hliníku stále detekujeme i při takto vysokých teplotách, co znamená, že vlastnosti substrátu by měli být pořád stejné. Navíc je pík $Al\ 2p$ posunutý z referenční hodnoty vazebné energie 72,9 eV na hodnotu 74,5 eV, co odpovídá vazbě atomů v Al_2O_3 . Intenzita píku $Si\ 2p$ s teplotou postupně roste pravděpodobně v důsledku ztenčování vrstvy oxidu hlinitého.

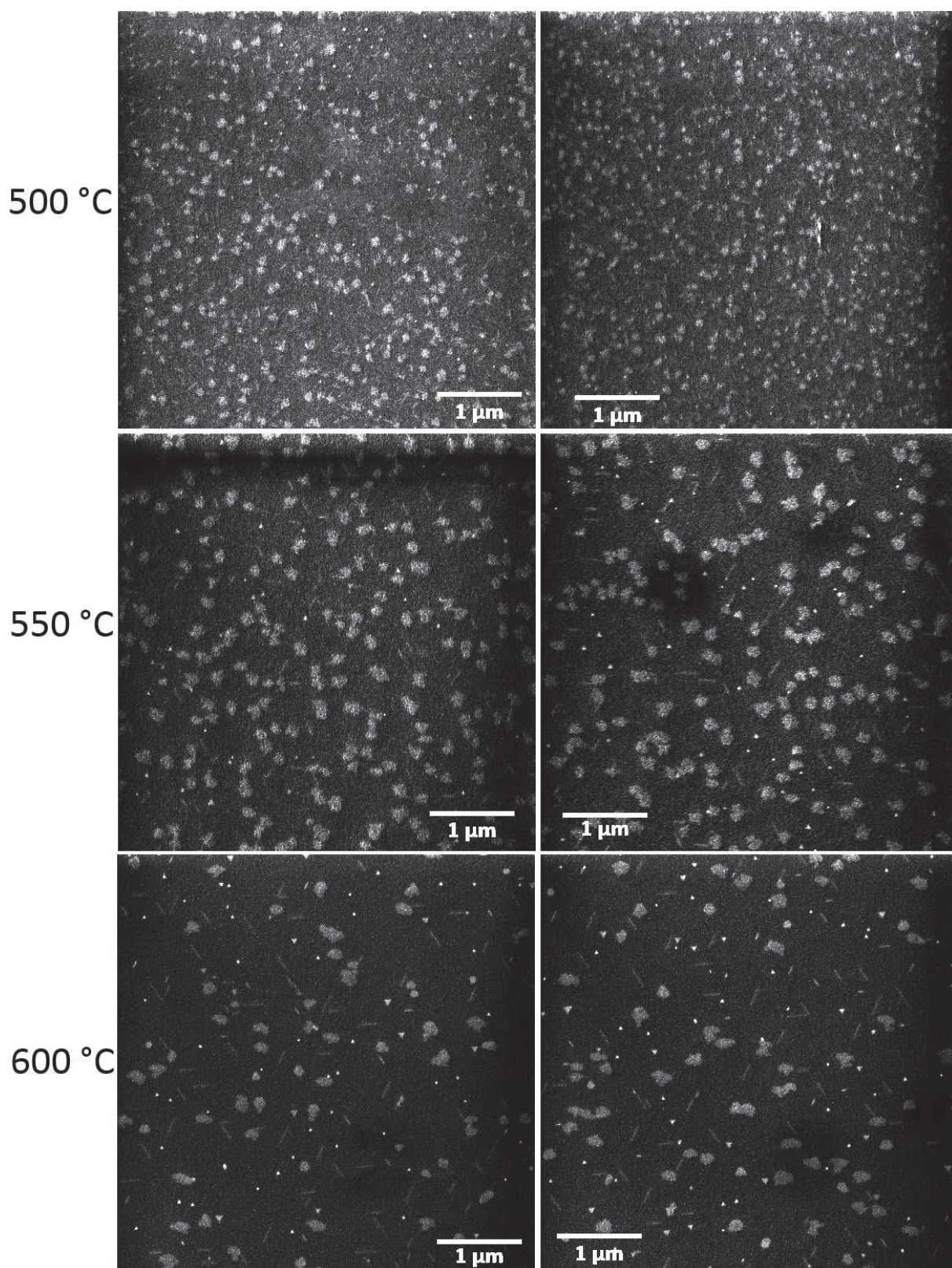


Obrázek 9.2: Vývoj píků $Co\ 2p_{3/2}$, $Si\ 2p$ a $Al\ 2p$ při depozici 2 nm tlusté vrstvy kobaltu při různých depozičních teplotách. Svislá černá čára v grafu pro pík $Co\ 2p_{3/2}$ označuje jeho polohu při depozici kobaltu za pokojové teploty.

Studováním morfologie připravených povrchů jsme zjistili, že i zde vznikají stejné dva typy ostrůvků jako v případě depozice kobaltu na SiO_2 . Při nižších teplotách (500 °C a méně) jsou ostrůvky velmi malé, nepravidelné a mají malou střední vzájemnou vzdálenost (obrázek 9.3 – teplota 500 °C). Při pokojové depoziční teplotě vznikne souvislá rovná vrstva. Při vyšších depozičních teplotách vznikají rovnostranné trojúhelníkové ostrůvky, které jsou opět orientovány pouze dvěma způsoby vzhledem ke směru dopadajícího atomárního svazku.

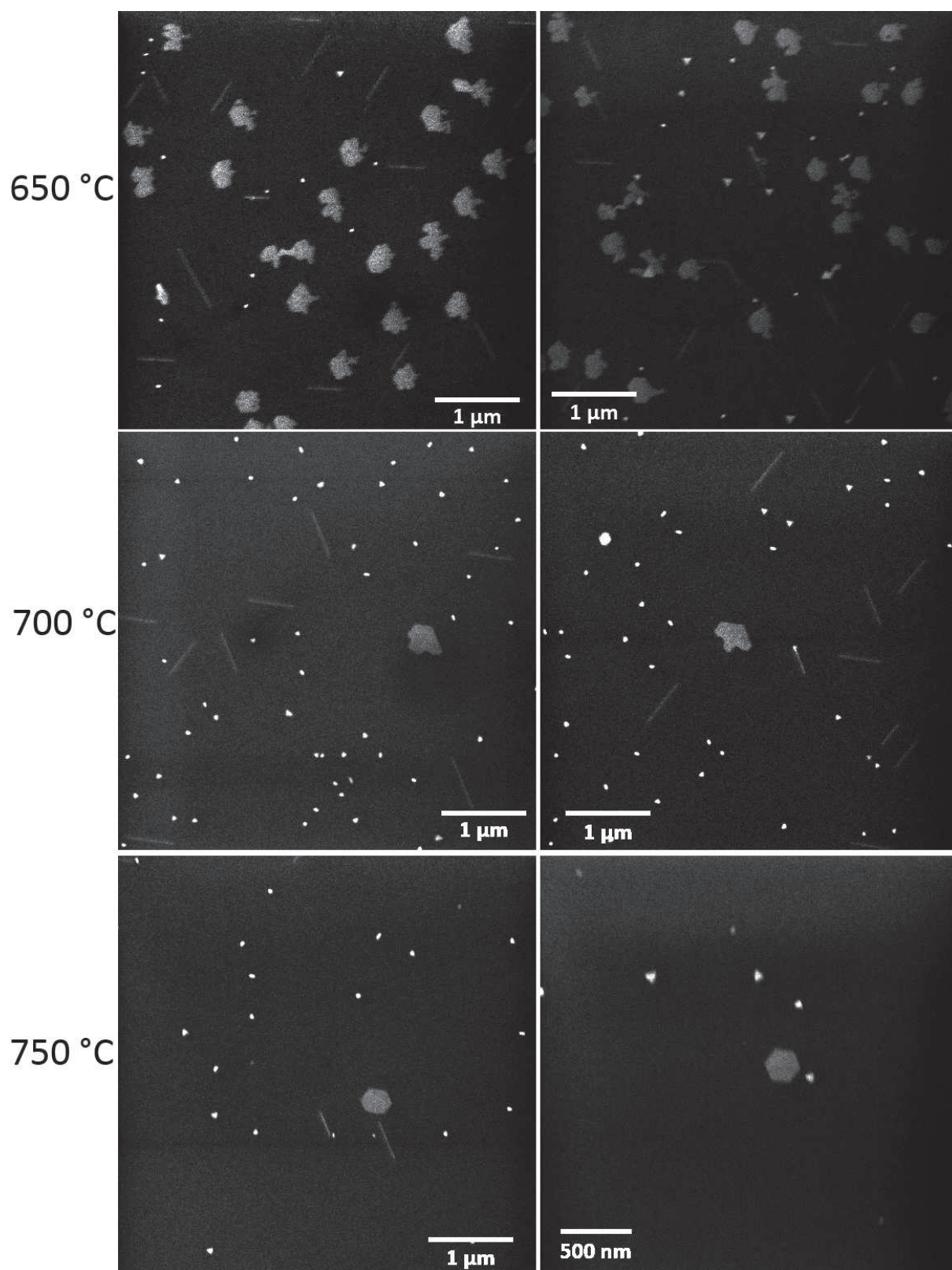
Rozdíl v morfologii oproti případu studovaného v předešlé kapitole je, že „šestiúhelníkové“ ostrůvky nemají pravidelný tvar (viz. obrázky 9.3 – teploty 550 a 600 °C, 9.4 – teplota 650 °C) při teplotách, kdy na SiO_2 byly pravidelné alespoň z jedné poloviny. Toto je důsledkem jejich vzniku na rozhraní SiO_2/Si . Přítomnost další vrstvy oxidu tlusté 2 nm výrazně snižuje schopnost difuze atomů na toto rozhraní, proto nedochází k vzniku pravidelných šestiúhelníků.

9.2. STUDIUM KOBALTOVÝCH VRSTEV



Obrázek 9.3: Morfologie silicidových ostrůvků, které vznikly depozicí kobaltové vrstvy o tloušťce 2 nm deponované při teplotě substrátu: 500 °C, 550 °C a 600 °C. Obrázky byly pořízeny pomocí SEM.

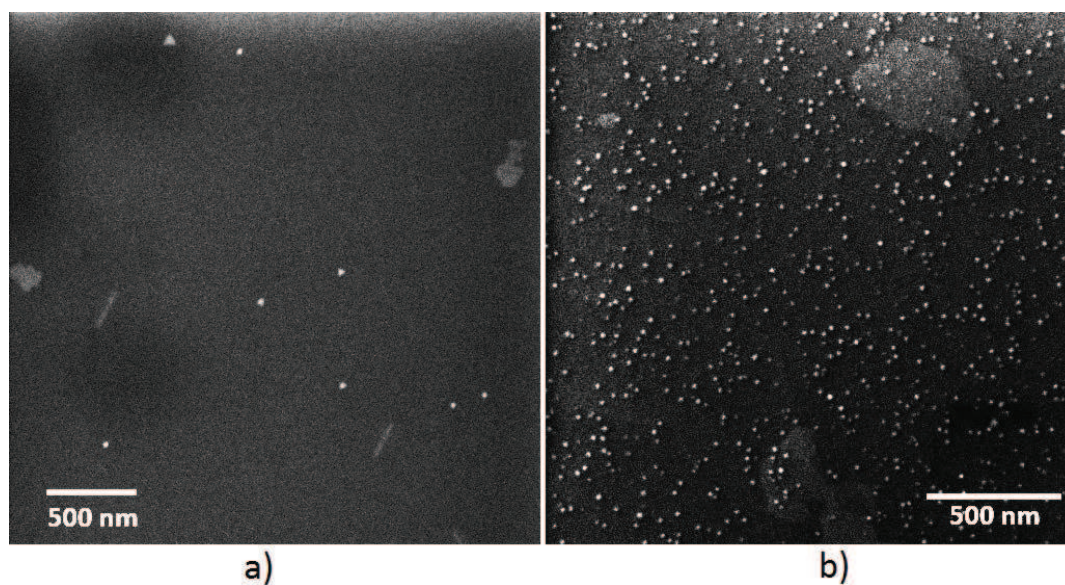
9. RŮST KOBALTOVÝCH VRSTEV NA Al_2O_3



Obrázek 9.4: Morfologie silicidových ostrůvků, které vznikly depozicí kobaltové vrstvy o tloušťce 2 nm deponované při teplotě substrátu: 650 °C, 700 °C a 750 °C. Obrázky byly pořízeny pomocí SEM.

9.2. STUDIUM KOBALTOVÝCH VRSTEV

Při depozičních teplotách 700 °C a 750 °C mají atomy kobaltu dostatečnou energii a tím i dostatečně vysoký difuzní koeficient, aby dokázaly difundovat přes vrstvu oxidu a vytvářet dokonale pravidelné šestiúhelníky (viz. obrázek 9.4). Depozicí vrstvy kobaltu o tloušťce 6 nm bylo podle předpokladů zjištěno, že výrazně vzroste počet trojúhelníků vůči počtu šestiúhelníků. Důvodem je schopnost atomů difundovat přes dvě vrstvy oxidů, která je mnohem nižší, než v případě povrchu křemíku Si(111) pokrytého pouze nativním oxidem. Při depozici malého množství materiálu nebylo prokázáno, ve kterém módu roste kobalt nejdříve. Vznikali oba typy ostrůvků současně. Obrázek 9.5 ukazuje vliv množství deponovaného materiálu na morfologii ostrůvků.

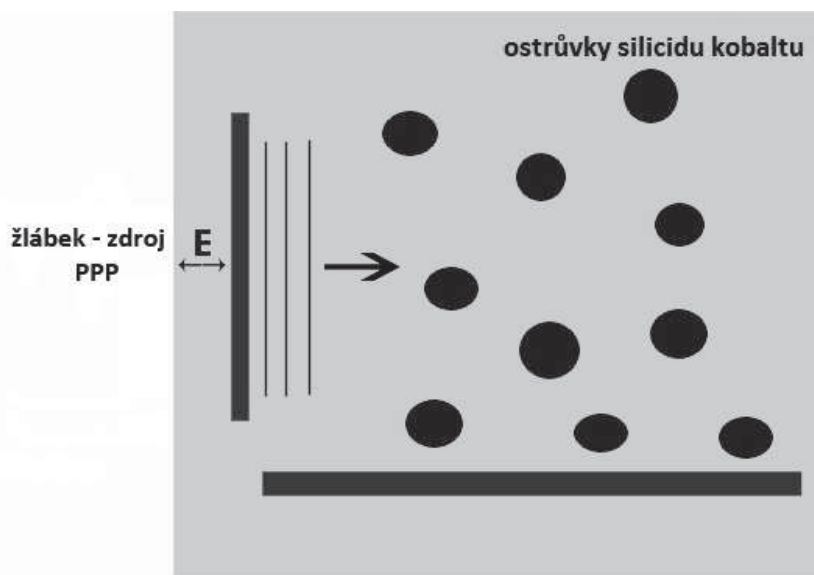


Obrázek 9.5: Morfologie silicidových ostrůvků, které vznikli depozicí kobaltové vrstvy o tloušťce: a) 0,5 nm, b) 6 nm, deponované při teplotě substrátu 650 °C.

10. Optické řízení růstu ostrůvků kovů

Naším původním cílem bylo experimentální prokázání, že je možné opticky řídit tvorbu nanostruktur pomocí povrchových plazmonových polaritonů (PPP). Cílem bylo získat odpověď, zda je PPP schopen pohnout atomem nacházejícím se na povrchu, po kterém se plazmon šíří. Teoretický základ plyne z toho, že každé vlně můžeme přiřadit kvazičástici o dané hybnosti. Předpokládáme, že síla, kterou PPP bude působit na objekty, bude velmi malá, proto její ověření zkusíme při manipulaci jednotlivými atomy.

Experiment měl probíhat následovně. Do povrchu multivrstvy (studované v kapitole 7) se FIBem (Focused ion beam) vytvoří žlábký, které budou sloužit jako zdroj PPP. Pak se bude na povrch deponovat kobalt či jiný materiál za podmínek, při kterých vznikají dobře definované ostrůvky na povrchu, za současného svícení laserem na povrch vzorku, čímž vyvoláme PPP. Síla, kterou působí na atomy difundující po povrchu, by se měla projevit posunutím místa nukleace ostrůvků od zdroje PPP. Předpokládaný výsledek je zobrazen na obrázku 10.1.



Obrázek 10.1: Schematické znázornění silového působení PPP na atomy kobaltu difundující po povrchu vzorku, které by se teoreticky mělo projevit posunutím místa nukleace ostrůvků silicidu kobaltu od zdroje PPP.

Celý experiment je ale velmi komplikovaný a vstupují do něho mnohé faktory, které mohou ovlivnit výsledek. Bylo tedy potřebné studovat nejdříve jednotlivé procesy. Nejdříve jsme zkoumali termální stabilitu multivrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Následně jsme studovali růst kobaltových vrstev na substrátu SiO_2/Si , protože se jedná o jednodušší systém než je požadovaná multivrstva. Na tomto jednoduchém systému bychom měli pochopit základní procesy, ke kterým dochází při růstu kobaltových vrstev. Ukázalo se, že růst kobaltových vrstev na krystalickém křemíku pokrytém tenkými oxidovými vrstvami je velmi zajímavý. Tak jsme se rozhodli věnovat této problematice velmi detailně. Samozřejmě, že máme v plánu pokračovat dalšími experimenty a pokusit se pohnout atomem pomocí PPP.

11. Závěr

Cílem této práce bylo prostudovat problematiku růstu tenkých vrstev kovů na oxidech a následně provést jejich experimentální studium pomocí XPS, AFM a SEM. Teoretický rozbor růstu tenkých vrstev na površích byl proveden v kapitole 2 a některé metody jejich přípravy v kapitole 3. Pro experimentální studium růstu tenkých vrstev byly připraveny vzorky pomocí efuzní cely pro různé depoziční parametry (teplota a tloušťka deponované vrstvy) na dva oxidy – SiO_2 a Al_2O_3 . Jako substrát byl použit krystalický křemík Si(111) typu N (dopovaný fosforem, $\rho = 0,008991 - 0,009321 \text{ } \Omega\text{cm}$) a byly deponovány vrstvy kobaltu. Chemické složení vrstev bylo zkoumáno pomocí XPS a jejich morfologie pomocí SEM a AFM. Dalším cílem práce bylo studium termální stability multivrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ pomocí XPS. Volba této multivrstvy byla ovlivněna jejím použitím pro studium optického řízení růstu tenkých vrstev pomocí povrchového plazmonového polaritonu.

Bylo pozorováno, že studovaná multivrstva je stabilní do teploty $560 \text{ } ^\circ\text{C}$, kdy začíná mizet oxid hlinitý z povrchu vzorku. Při teplotě $635 \text{ } ^\circ\text{C}$ souvislá vrstva zlata začíná odkrývat podkladový křemík, protože vznikají na jeho povrchu ostrůvky zlata ve velkém rozměrovém rozsahu. Při tomto ději zlato reaguje s podkladovým křemíkem za vzniku silicidu zlata.

Depozicí kobaltu na křemíkový substrát pokrytý oxidem vznikají ostrůvky silicidu kobaltu CoSi_2 . Tyto ostrůvky jsou dvou typů. Ostrůvky s tvarem rovnostranného trojúhelníku vznikají pouze ve dvou možných orientacích vzhledem ke směru dopadajícího atomárního svazku atomů kobaltu. Jejich strana má velikost přibližně 60 nm a jejich výška je přibližně 10 nm . Na obou oxidech jsou přibližně stejné.

Druhým typem ostrůvků jsou šestiúhelníkové. Jejich tvar je výrazně ovlivněn podkladovým oxidem a depoziční teplotou. Vznikají totiž pod oxidem na rozhraní SiO_2/Si . V případě povrchového oxidu SiO_2 jsou obvykle pravidelné z jedné poloviny a druhá polovina je nepravidelná. Orientace pravidelné části je dána směrem dopadajícího atomárního svazku.

Šestiúhelníkové ostrůvky na Al_2O_3 jsou při stejných teplotách zcela nepravidelné. Na rozdíl od předchozího případu nebyla nalezena teplota, kdy by byly pravidelné jen částečně. Až při vysokých teplotách (700 a $750 \text{ } ^\circ\text{C}$) se jejich tvar skokově změní z nepravidelného na dokonale pravidelný šestiúhelník.

Předpokládáme, že i část trojúhelníkových ostrůvků vzniká pod oxidem na povrchu krystalického křemíku. Ty ostrůvky, kterých vrchol směřuje proti atomárnímu svazku, se jeví v SEMu jasnější a jsou přibližně dvojnásobně menší, než ostrůvky orientované opačně. Tyto ostrůvky jsou kontrastně tmavší. Dále při měření morfologie pomocí AFM byly pozorovány trojúhelníky orientované pouze jedním směrem. Proto by tmavší ostrůvky mohly vznikat pod oxidem.

Změnou množství nanášeného materiálu bylo experimentálně zjištěno, že při depozici začínají růst hned oba typy ostrůvků. Porovnáním relativního množství trojúhelníkových ostrůvků vůči množství šestiúhelníkových bylo potvrzeno, že přidáním další vrstvy oxidu (2 nm tlustá vrstva Al_2O_3) na nativní oxid, se výrazně sníží schopnost atomů kobaltu difundovat k rozhraní SiO_2/Si . Protože na Al_2O_3 je poměr počtu trojúhelníků ku počtu šestiúhelníků mnohem vyšší než na SiO_2 .

Vysoce pravidelné tvary ostrůvků, které jsou dány substrátem Si(111), by se daly využít pro další výzkum v oblasti magnetizmu.

12. Literatura

- [1] LÜTH H.: *Solid surfaces, interfaces and thin films*. 5th ed. Heidelberg; New York: Springer, 2010. ISBN 36-421-3591-9.
- [2] ČECHAL J.: *Self-ordering and self-assembly at surfaces*. [Habilitační práce.] Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2014.
- [3] CHO A. Y., ARTHUR J. R.: Molecular beam epitaxy. *Progress in Solid State Chemistry*. 1975, vol. 10, p. 157-191.
- [4] KŘÁPEK O.: *Návrh a konstrukce efuzní cely pro přípravu ultratenkých vrstev*. [Bakalářská práce.] Brno : Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2009.
- [5] PAVERA M.: *Automatizace a řízení depozice multivrstev metodou IBS/IBAD*. [Diplomová práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011.
- [6] DUPAS C., HOUDY P., LAHMANI M.: *Nanoscience: nanotechnologies and nanophysics*. Berlin: Springer, 2007. ISBN 35-402-8616-0.
- [7] BARTOŠÍK M.: *Aplikace AFM v nanotechnologiích*. [Disertační práce.] Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2008.
- [8] EGERTON R.: *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. New York: Springer, 2005. ISBN 03-872-5800-0.
- [9] HAVLÍČEK P.: *Design elektronového mikroskopu*. [Diplomová práce.] Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2011.
- [10] ČECHAL J.: *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*. [Disertační práce.] Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2006.
- [11] BRIGGS D., GRANT J. T.: *Surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Chichester: IM Publications, 2003. ISBN 19-010-1904-7.
- [12] HESSE R., STREUBEL P., SZARGAN R.: Improved accuracy of quantitative XPS analysis using predetermined spectrometer transmission functions with UNIFIT 2004. *Surface and Interface Analysis*. 2005, vol. 37, issue 7, p. 589-607.
- [13] SONG W., YOSHITAKE M.: A work function study of ultra-thin alumina formation on NiAl(110) surface. *Applied Surface Science*. 2005, vol. 251, 1-4, p. 14-18.
- [14] SOHN Y., PRADHAN D., RADI A., LEUNG K. T.: Interfacial electronic structure of gold nanoparticles on Si(100): alloying versus quantum size effects. *Langmuir*. 2009-08-18, vol. 25, issue 16, p. 9557-9563.
- [15] ČECHAL J., LUKSCH J., KOŇÁKOVÁ K., URBÁNEK M., BRANDEJSOVÁ E., ŠIKOLA T.: Morphology of cobalt layers on native SiO₂ surfaces at elevated temperatures: Formation of Co islands. *Surface Science*. 2008, vol. 602, issue 15, p. 2693-2698.

- [16] MAHATO J. C., BATABYAL R., ANUPAM R., DEV B. N.: Self-organized trench-island structures in epitaxial cobalt silicide growth on Si(111). *Surface Science*. 2014, vol. 620, p.23-29.
- [17] CUI Y. T., XIE T., YE M., KIMURA A., QIAO S., AMATAME H., TANIGUCHI M.: Co-induced nano-structures on Si(111) surface. *Applied Surface Science*. 2008, vol. 254, issue 23, p. 7684-7687.
- [18] MAHATO J. C., DAS D., ROY A., BATABYAL R., DEV B. N.: Uniformity of epitaxial nanostructures of CoSi₂ via defect control of the Si (111) surface. *Thin Solid Films*. 2013, vol. 534, p. 296-300.
- [19] CHANG J. J., LIU C. P., HSIEH T. E., WANG Y. L.: The study of diffusion and nucleation for CoSi₂ formation by oxide-mediated cobalt silicidation. *Surface and Coatings Technology*. 2006, vol. 200, issue 10, p. 3314-3318.
- [20] DETAVERNIER C., MEIRHAEGHE R. L., CARDON F., MAEX K.: CoSi₂ formation through SiO₂. *Thin Solid Films*. 2001, vol. 386, issue 1, p. 19-26.
- [21] KLEINSCHMIT M. W., YEADON M., GIBSON J. M.: Nucleation of single-crystal CoSi₂ with oxide-mediated epitaxy. *Applied Physics Letters*. 1999, vol. 75, issue 21, p. 3288-3292.
- [22] TUNG R. T.: Oxide mediated epitaxy of CoSi₂ on silicon. *Applied Physics Letters*. 1996, vol. 68, issue 24, p. 3461-63.
- [23] ZEGENHAGEN J., PATEL J., FREELAND P., TUNG R.: Co on Si(111): Silicide formation. *Physical Review B*. 1991, vol. 44, issue 24, p. 13626-13630.